



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 138 399** <sup>(13)</sup> **C1**  
 (51) МПК<sup>6</sup> **B 32 B 27/32, 31/00, B 65 D 65/40**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
 ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 97110990/13, 03.07.1997  
 (24) Дата начала действия патента: 03.07.1997  
 (30) Приоритет: 05.07.1996 US 08/675 976  
 (46) Дата публикации: 27.09.1999  
 (56) Ссылки: EP 0561428 A1, 22.09.93. US 4888223 A, 19.12.89. US 5382470 A, 17.01.95. US 4469742 A, 04.09.84.  
 (98) Адрес для переписки:  
 129010, Москва, ул.Б.Спасская, д.25, стр.3,  
 ООО "Союзпатент", Томской Е.В.

(71) Заявитель:  
 Вискейз Корпорейшн (US)  
 (72) Изобретатель: Скотт Аллан Идлас (US)  
 (73) Патентообладатель:  
 Вискейз Корпорейшн (US)

**(54) МНОГОСЛОЙНАЯ УПАКОВОЧНАЯ ПЛЕНКА (ВАРИАНТЫ) И СПОСОБ ЕЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

(57) Реферат:  
 Изобретение относится к области упаковки продуктов питания, таких, как, например ветчина, говядина и птичий грудки. Многослойная предпочтительно биаксиально ориентированная пленка содержит по меньшей мере пять основных последовательных слоев. Первый слой состоит из сополимера пропилена и по меньшей мере одного C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-альфа-олефина, содержащего по меньшей мере 60 вес.% пропилена и предпочтительно имеющего температуру плавления менее 140°C. Второй слой состоит из первого сополимера этилена и по меньшей мере одного C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-альфа-олефина, имеющего плотность 0,900 - 0,915 г/см<sup>3</sup> и индекс расплава менее 1,0 град/мин, второго сополимера этилена с 4-18%, предпочтительно 4-12% винилового эфира или алкилакрилата, модифицированного ангидридом третьего сополимера этилена с по меньшей мере одним альфа-олефином, виниловым эфиром или алкилакрилатом, и необязательно

четвертого сополимера этилена и по меньшей мере одного C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-альфа-олефина, имеющего плотность менее 0,900 г/см<sup>3</sup> и температуру плавления менее 85°C. Третий слой состоит из ЭВОН, четвертый слой, аналогичный второму слою, и пятый слой из первого сополимера этилена с по меньшей мере одним C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-альфа-олефином, имеющим плотность 0,900 - 0,915 г/см<sup>3</sup> и индекс расплава менее 1,0 град/мин, и второго сополимера этилена с 4-18%, предпочтительно 4-12%, винилового эфира или алкилакрилата, и необязательно третьего сополимера этилена и по меньшей мере одного C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-альфа-олефина, имеющего плотность менее 0,900 г/см<sup>3</sup> и температуру плавления менее 85°C. Пленка имеет необходимое сочетание кислородозащитных свойств, термосвариваемости и хороших оптических свойств. Продукты, упакованные в пленку, выполненную согласно изобретению, можно в ней обрабатывать без повреждения сварных швов и слоев пленки. 3 с. и 45 з.п.ф-лы, 14 табл.

RU 2 138 399 C1

RU 2 138 399 C1



RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 138 399** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **B 32 B 27/32, 31/00, B 65 D**  
**65/40**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97110990/13, 03.07.1997  
(24) Effective date for property rights: 03.07.1997  
(30) Priority: 05.07.1996 US 08/675 976  
(46) Date of publication: 27.09.1999  
(98) Mail address:  
129010, Moskva, ul.B.Spasskaja, d.25, str.3,  
OOO "Sojuzpatent", Tomskoj E.V.

(71) Applicant:  
Viskejs Korporejshn (US)  
(72) Inventor: Skott Allan Idlas (US)  
(73) Proprietor:  
Viskejs Korporejshn (US)

(54) **LAYERED PACKAGING FILM (VERSIONS) AND METHOD FOR MANUFACTURING THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: plastics. SUBSTANCE: invention relates to packaging foods such as ham, beef, and fowl brisket. Layered, preferably biaxially oriented film comprises at least five basic successive layers. First layer consists of copolymer of propylene with at least one C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alpha-olefin containing at least 60 wt % propylene and preferably having melting point lower than 140 C. Second layer consists of first copolymer of ethylene with at least one C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-alpha-olefin having density 0.900-0.915 g/cu.cm and melt index below 1.0 deg-min; second copolymer of ethylene with 4- 18%, preferably 4-12% of vinyl ether or alkyl acrylate modified with anhydride of third copolymer of ethylene with at least one alpha-olefin, vinyl ether, or alkyl acrylate, and optionally fourth

copolymer of ethylene with at least one C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-alpha-olefin having density below 0.900 g/cu.cm and melting point lower than 85 C. Third layer consists of "Evon" material. Fourth layer is analogous to the second one. Fifth layer consists of above-mentioned first ethylene copolymer, second ethylene copolymer, and optionally third copolymer of ethylene with at least one C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-alpha-olefin having density below 0.900 g/cu.cm and melting point lower than 85 C. Film has required combination of oxygen-protection properties, heat sealing ability, and good optical characteristics. Packaged foods can be cooked with no damage to weld seams and film layers. EFFECT: improved consumer's characteristics. 48 cl, 14 tbl, 23 ex

RU 2 138 399 C1

RU 2 138 399 C1

Изобретение относится к области упаковки продуктов питания, особенно продуктов, которые пакуют в пленку, таких как, например, ветчина, говядина и птичий грудки.

При обсуждении пластиковых пленочных упаковок далее используются различные акронимы, которые перечислены ниже. Кроме того, при рассмотрении смесей полимеров двоеточие (:) будет использоваться для обозначения, что компоненты, находящиеся слева и справа от двоеточия, смешаны. При рассмотрении структуры пленки косая черта "/" служит для обозначения, что компоненты справа и слева от косой черты находятся в различных слоях и относительное расположение компонентов в пленке может быть, следовательно, показано с помощью косой черты, обозначающей границы слоев пленки. Акронимы, используемые в данном описании, включают: ПП (PP) - полипропиленовый гомополимер; ПЭ (PE) - полиэтилен (гомополимер этилена и/или сополимер этилена в качестве основного компонента и одного или нескольких  $\alpha$ -олефинов); ЭВА(EVA) - сополимер этилена и винилацетата (этиленвинилацетат); ПВДХ (PVDC) - поливинилиденхлорид (также включает сополимеры винилиденхлорида, в особенности с винилхлоридом); ЭВОН (EVON) - омыленный или гидролизированный сополимер этилена и винилацетата; ЭАК (EAA) - сополимер этилена с акриловой кислотой.

В ряде опубликованных патентных документах раскрываются различные типы упаковочных пленок для приготовления продуктов в пленках и других обработок, или для использования их в качестве упаковки.

В патенте США N 472185 (Shah) описана пятислойная, соэкструдированная, ориентированная пленка, имеющая центральный слой из смеси ЭВОН-найлон, прикрепленный к внешним слоям из смеси линейного полиэтилена низкой плотности, линейного полиэтилена средней плотности и ЭВА, с использованием в качестве промежуточных слоев клеевой смолы, модифицированной ангидридами кислот. Пленку подвергают облучению.

В патенте США N 4726984 (Shah) раскрыта пятислойная, соэкструдированная, ориентированная, дающая усадку пленка, имеющая центральный слой из ЭВОН, прикрепленный с помощью клеевых слоев к противоположным внешним слоям из смеси сополимера этилена и пропилена (2-5% вес.  $C_2$ ) и полипропилена.

В патенте США N 4469742 (Oberle) обсуждается шестислойная, термоусадочная пленка для кулинарной обработки с примерами, которые включают структуру из статического  $C_3$ - $C_2$ -сополимера /ЭВА/ клея с ангидридной прививкой /ЭВОН/ клея с ангидридной прививкой/ ЭВА. ЭВА может быть заменен на гомополимер или сополимер этилена, такой как линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП). Пленка может быть поперечно сшита под действием облучения и экструдирована. Также в качестве сравнительного примера представлена пятислойная пленка, которая имеет следующую структуру: статистический  $C_3$ - $C_2$ -сополимер/ЭВА/клей с ангидридной прививкой/ ЭВОН/ЭВА.

В патенте США N 4857399 (Vicik) описана

четырёхслойная, дающая усадку пленка, содержащая статистический этилен-пропиленовый сополимер в качестве первого слоя, контактирующего с мясом, смесь ЭВА и модифицированную ангидридом клеевую смолу в качестве промежуточного второго слоя, защитный центральный слой из смеси ЭВОН-найлон и смесь модифицированного ангидридом клея и ЭВА в качестве четвертого слоя.

В патенте США N 5382470 (Vicik) описана биаксиально вытянутая ориентированная пленка, дающая термоусадку, для упаковки пищевых продуктов, которая имеет центральный слой из ЭВОН и сополимера найлон 6/66, прикрепленный с помощью промежуточных клеевых слоев к противоположным внешним слоям. Клеевые слои, как описано, представляют собой специальные смеси смол, включающие клеевые смолы на основе ПЭОНП, ЭВА и модифицированных ангидридом ПЭ или ЭВА. Внешние слои включают смесь ПЭОНП, ЭВА и пластомерный сополимер этилена и альфа-олефина.

В патенте США N 5397613 (Georgeios) описана термоусадочная пленка с, по меньшей мере, 50%-ной усадкой, которая имеет слой  $C_2$ -альфа-олефина ( $\rho = 0,88-0,905$ ; т. пл.  $< 100^\circ\text{C}$ ;  $M_w/M_n < 3$ ). Эта пленка может иметь на обеих сторонах защитные слои из EVON.

В патенте США N 4888223 (Sugimoto et al.) раскрыта обработанная коронным разрядом, термоусадочная, многослойная, рукавная пленка, имеющая следующую возможную структуру полиолефин/модифицированный

полиолефин/газозащитный слой/модифицированный полиолефин/полиолефин, где внутренний, соприкасающийся с пищей слой представляет собой слой, обработанный коронным разрядом, по меньшей мере, при 35 дин/см. Внутренний слой может быть из полипропиленового сополимера.

Модифицированный полиолефин может представлять собой ЛПЭНП, привитый малеиновым ангидридом. Газозащитный слой может быть из ЭВОН. В публикации EP 561428 (Fant et al.) заявлена многослойная пленка, содержащая центральный слой из сополимера этилена и винилового спирта; два внешних полимерных слоя; два внутренних слоя из модифицированного кислотой и ангидридом кислоты полиолефинового клеевого полимерного материала для прикрепления внешних слоев к центральному слою. В зависимом пункте определено, что оба внешних слоя могут включать  $C_3$ - $C_2$ -сополимер.

В публикации EP 457698 (Shah et al.) описана многослойная пленка для упаковки сыра на основе полиамида. Такая полиамидная пленка описывается как имеющая "скорость пропускания кислорода не более чем  $500 \text{ см}^3/\text{м}^2$ , 24 часа, атм). В Примере 5 описана биаксиально ориентированная пленка с толщиной 1 мил (25,4 мкм), которая имеет центральный слой, состоящий из смеси приблизительно 70% ЭВОН и 30% полиамида, в сочетании с внешними слоями на основе сополимера полипропилена или пропилен, и эта пленка описана как дающая тепловую усадку при

220 °F (104°C) на 24% в двух направлениях.

В заявке РСТ 94/07954 (Kaeding, фирма DuPont) содержится подробная формула изобретения, относящаяся к дающей усадку пленке, содержащей смесь первого полиолефина ( $\rho < 0,92 \text{ г/см}^3$ ;  $M_w/M_n$  1-4, т.пл.  $< 115^\circ\text{C}$ ; один узкий интервал т. пл.), со вторым полиолефином, имеющим т.пл., которая на  $10^\circ\text{C}$  выше, чем т. пл. первого полиолефина и температуру ориентации, по меньшей мере, на  $2^\circ\text{C}$  ниже, чем его т. пл. Также раскрываются многослойные структуры, имеющие центральный слой из указанного выше  $\text{C}_3\text{C}_2$ -сополимера или полипропилена.

Различные многослойные термопластичные пленки нашли промышленное применение для упаковки мясных продуктов, сыра и продуктов питания, приготовленных в пленке. Обычными являются пленки, содержащие от трех до шести слоев. Типичными структурами являются следующие: ПЭ/Клей/Найлон, ЭВА/ПВДХ/ЭВА:ПЭ, ПЭ: ЭВА/ПВДХ/ПЭ:ЭВА, Иonomer/ЭВА/Клей/ЭВОН/Клей/ЭВА, ПЭ:ЭВА/ПЭ: Клей: ЭВА/ЭВОН/ПЭ: Клей: ЭВА/ПЭ: ЭВА, Найлон/ЭВА/Клей/ЭВОН/Клей/ЭВА,  $\text{C}_3\text{C}_2$ -сополимер/ЭВА/Клей/ЭВОН/Клей/ЭВА/, и их разновидности, где полиэтиленовые сополимеры добавлены в один или в несколько слоев из ЭВА. Некоторые упаковочные пленки дают тепловую усадку при  $90^\circ\text{C}$ , а другие нет. Некоторые из них подвергнуты поперечной сшивке путем облучения и/или обработаны коронным разрядом, или нет. Некоторые из не дающих усадку пленок имеют кислородный барьер, состоящий из одного или нескольких слоев нейлона или ЭВОН или смеси ЭВОН с нейлоном. Такие неусадочные пленки включают структуры типа: ЭВА: ПЭ/Нейлон, ЭВА: ПЭ/Найлон/ ЭВОН/Найлон/ЭВА: ПЭ, ЭВА: ПЭ/ПВДХ/Найлон, ЭВА: ПЭ/ЭВОН/Найлон и ЭВА:ПЭ/Найлон/ЭВА. Неусадочные ЭВОН- содержащие пленки обычно имеют относительно толстый ЭВОН-слой, обычно более 0,5 мил (12,7 мкм). Тонкие ЭВОН-содержащие защитные многослойные дающие тепловую усадку, ориентированные пленки описаны в патенте США N 5382470 и в заявке США серии N 08/191886 (направлена на рассмотрение 3 февраля 1994); обе работы включены в описание в качестве справочного материала.

Из описанных выше неусадочных пленок пленки, содержащие ЭВОН, обычно имеют проницаемость для кислорода менее чем  $10 \text{ см}^3$  на  $\text{м}^2$  при давлении 1 атм, относительной влажности 0% и о при температуре  $23^\circ\text{C}$ , и считаются пленками с высокой степенью защиты. Понятие "барьер" или "защитный слой", которые используется в данном описании, относится к слою многослойной пленки, который выполняет функцию физического барьера для молекул газообразного кислорода. Физически защитный слоевой материал будет снижать кислородную проницаемость пленки (используемой для получения пакета) до менее, чем  $70 \text{ см}^3$  на один  $\text{м}^3$  при давлении 1 атм, при температуре  $73^\circ\text{F}$  ( $23^\circ\text{C}$ ) и относительной влажности 0%. Эти величины

могут быть измерены в соответствии со стандартом ASTM D-1434.

Также известны пленки, приемлемые для упаковки продуктов питания, которые способны термоусаживаться при температуре  $90^\circ\text{C}$  и которые содержат нейлон или смесь ЭВОН и нейлона. Аксиально и особенно биаксиально вытянутые пленки, которые "дают термоусадку" в соответствии с используемым в данном описании понятием, имеют по меньшей мере 10%-ную естественную усадку (10% как в продольном направлении (ПрН), так и в поперечном направлении (ПпН) для биаксиально растянутых пленок). Такими известными пленками являются структуры следующих типов: Иonomer/ПЭ/ Найлон, Иonomer/ЭВА, Найлон, ЭАК/Найлон: ЭВОН/Иonomer и ПЭ/ЭВОН: Найлон/ПЭ. Некоторые из этих ЭВОН-содержащих пленок дают усадку, имеют кислородную проницаемость, соответствующую высокому защитному уровню.

Следует отметить, что переработка для вторичного использования ПВДХ-полимеров затруднительна, особенно когда отходы полимера смешаны с другими полимерами, имеющими различные температуры плавления. Попытки переплавить пленку, содержащую ПВДХ, часто приводят к разложению ПВДХ-компонента. По этой причине в качестве альтернативных защитных слоев используется ЭВОН. Однако применение ЭВОН в многослойных структурах часто приводит к нежелательным оптическим свойствам, в особенности к высокой мутности, и к образованию структур, которые трудно обрабатывать и ориентировать. ЭВОН является очень жестким материалом и слои, содержащие ЭВОН, часто отслаиваются от соседних слоев или трескаются в процессе переработки и ориентации, что приводит к появлению линий, полос и других нежелательных оптических эффектов.

Коммерчески доступные пакеты производят путем поперечной сварки исходного материала в виде рукава из однослойной или многослойной пленки и разрезания трубчатых частей, содержащих запаянные концы, или путем получения двух, находящихся на расстоянии друг от друга, поперечных швов на рукавном исходном материале и отрезания боковой стороны рукава, или путем наложения плоских полотен пленки и запаивания их по трем сторонам путем складывания плоских полотен и запаивания двух сторон.

Обычно термосварку термопластичной пленки осуществляют путем прикладывания достаточных тепла и давления к поверхностям соседних слоев пленки в течение достаточного промежутка времени, чтобы вызвать сплавление двух слоев.

Обычный тип сварного шва, который используется при производстве пакетов, известен квалифицированным в данной области специалистам, как прутковый сварочный шов. При получении пруткового сварочного шва соседние термопластичные слои удерживают вместе с помощью расположенных друг против друга стержней, из которых по меньшей мере один нагрет для того, чтобы вызвать сплавление соседних термопластичных слоев поперек участка,

который должен быть запаян, за счет прикладывания тепла и давления. Например, пакеты могут быть изготовлены из исходного материала в виде рукава за счет получения одного пруткового сварного шва поперек рукава. Это сварной шов также может быть назван нижним сварным швом. При использовании нижнего сварного шва рукавный материал может быть разрезан поперек с получением отверстия пакета.

При помещении продуктов питания, таких как мясо или домашняя птица, в пакет упаковку обычно вакуумируют и отверстие пакета герметизируют. Одно время стандартный способ герметизации пакета заключался в закреплении хомутика вокруг его отверстия. Хотя этот метод продолжают использовать, в последнее время для герметизации пакетов применяют технологию тепловой сварки. Например, отверстие пакета может быть запаяно сварным швом с помощью горячего стержня или оно может быть запаяно с помощью другого обычного способа тепловой сварки известного как импульсная сварка. Импульсную сварку осуществляют путем прикладывания тепла и давления с использованием расположенных друг против друга стержней, аналогично изготовлению пруткового сварного шва, за исключением того, что, по меньшей мере, один из этих стержней имеет закрытую проволоку или ленту, через которую проходит электрический ток в течение очень короткого промежутка времени (отсюда вытекает название "импульсная"), заставляя соседние слои образовать сплавленное соединение. После теплового импульса стержни охлаждают (например, путем циркуляции охладителя), продолжая удерживать внутренние поверхности мешка вместе для получения соответствующей прочности сварки.

Одна из проблем, которая встречается в процессе импульсной тепловой сварки известных пленок, заключается в том, что на участке сварки пленка часто подвергается экструзии (вытягиванию). Это приводит к уменьшению толщины пленки на участке сварного шва и, следовательно, к уменьшению прочности пленки на шее или при экстремальных ситуациях, и более тонкая пленка легко разъединяется или разрывается. Квалифицированные специалисты называют сильно экструдированные сварные швы "прогоревшими швами". Следовательно, "прогоревший" шов не имеет достаточной прочности или целостности, чтобы герметизировать или защищать упакованный продукт. Одна из попыток решить проблему "прогорания" заключается в облучении пленки перед изготовлением пакета.

Облучение многослойной пленки вызывает поперечную сшивку различных слоев пленки. При контролируемых условиях степень поперечной сшивки увеличивается за счет облучения, что может также привести к расширению температурного интервала тепловой сварки и повышению сопротивления пленки к проколам.

К сожалению, если слой термопластичной пленки, подвергаемой сварке слишком сильно поперечно сшит, то такой поперечно сшитый слой труднее расплавить или сплавить, что затрудняет получение прочных сварных швов, в особенности в случае импульсивной сварки

отверстий пакетов после заполнения их мясом или домашней птицей. Все швы пакета (включая швы, которые получены как производителями пакетов, так переработчиками продуктов питания любым способом, в том числе или сваркой с помощью горячих стержней или импульсной сваркой) должны сохранять свою целостность для защиты вложенного пищевого продукта.

Должны соблюдаться строгие условия сварки для предупреждения нежелательных выходов на поверхность и прохождения газов, жидкостей и твердых материалов между внутренней и внешней сторонами пакета. Это в особенности необходимо, когда упаковочная, содержащая продукты питания, изготовлена из дающей тепловую усадку пленки и должна использоваться при кулинарной обработке на пару или в горячей воде и/или путем погружения в горячую воду, чтобы обжать пленку вокруг упакованного продукта, так как такая усадка повышает нагрузку на сварные швы. Таким образом, существует постоянная потребность в многослойных пленках, которые могли бы быть изготовлены в виде пакетов, имеющих прочные сварные швы, особенно полученных с помощью прутковой сварки или импульсной сварки. Такие пленки должны давать прочные швы, способные выдерживать широкий интервал температур и должны быть способны образовывать такие швы в широком интервале температур сварки без прогорания.

Как известно, существуют различные сочетания температур сварки времени и давления, которые меняются не только от одной марки и/или типа сварных машин к другой, но также могут отличаться для сварных машин, продаваемых одним и тем же производителем под одинаковыми идентифицирующими марками. Эти изменения, которые могут быть обусловлены такими факторами, как модификация продукции производителя или изменения в регулировке или монтаже оборудования, увеличивают потребность в пленках, которые могут быть запаяны с получением прочного цельного сварного шва при широких температурных интервалах и, следовательно, которые могут быть запаяны на различных сварных машинах.

Другая проблема, возникающая в процессе тепловой сварки, заключается в случайном образовании складок. Обычно тепловую сварку осуществляют путем прикладывания тепла и давления поперек двух полотен или частей пленки, например, двух противоположных сторон расправленного рукава, однако иногда участок, который должен быть запаян, может случайно загibasъся с образованием отрезка пленки, имеющей четыре или шесть полотен, или частей пленки, которые зажаты между противоположными сварными стержнями. В таких случаях желательно, чтобы пленки были запаяны без прогорания. Более широкий интервал температур при импульсной сварке обеспечивает большую свободу при сваривании через складки, чем при узком температурном интервале.

Задачей настоящего изобретения является создание многослойной пленки, имеющей низкую кислородную проницаемость.

Еще одной задачей настоящего

изобретения является создание пленки с низкой проницаемостью для паров воды.

Еще одной задачей настоящего изобретения является создание многослойной пленки, имеющей контролируемое прилипание к мясу.

Еще одна задача настоящего изобретения заключается в создании многослойной пленки, содержащей ЭВОН, которая устойчива к расслоению.

Одной из задач настоящего изобретения является также создание пленки с достаточной целостностью, чтобы выдерживать процесс обработки продукта в пленке без повреждения сварных швов и слоев пленки.

Еще одна задача настоящего изобретения состоит в создании пленки, которая может быть подвергнута тепловой сварке с образованием высокопрочных соединений за счет сплавления.

Также задачей настоящего изобретения является создание многослойной пленки, содержащей ЭВОН, которая имеет высокую величину усадки при 90°C и ниже.

Дополнительной задачей настоящего изобретения является получение поперечно сшитой при облучении, многослойной пленки с центральным слоем из ЭВОН, которая допускает использование широкого интервала напряжений при импульсной тепловой сварке.

Кроме того, задачей настоящего изобретения является создание ЭВОН-содержащей многослойной пленки, имеющей хорошие оптические свойства.

Еще одна задача настоящего изобретения относится к упаковочной пленке, которая не содержит хлор.

Также задачей настоящего изобретения является пленка для упаковки продуктов питания, таких как ветчина, которую приготавливают и отправляют на реализацию в одной и той же пленке.

Также задачей настоящего изобретения является получение упакованных продуктов питания, приготовленных в пленке, с использованием многослойной пленки, имеющей кислородозащитный слой.

Перечисленные выше и другие объекты настоящего изобретения, их преимущества и польза от их применения будут понятны из приведенного ниже описания, которое сопровождается примерами, не ограничивающими изобретение. Нет необходимости в том, чтобы каждая задача из перечисленных выше, нашла отражение во всех вариантах выполнения. Достаточно, чтобы изобретение могло быть с пользой применено.

В соответствии с настоящим изобретением изделие, такое как продукт питания, и в особенности ветчина, упаковано в многослойную термопластичную, гибкую пленку, имеющую, по меньшей мере, пять слоев, расположенных последовательно (первый, второй, третий, четвертый, пятый) и соприкасающиеся друг с другом. Первый слой содержит, по меньшей мере, 50% вес. сополимера пропилена и, по меньшей мере, одного альфа-олефина, выбираемого из группы, включающий этилен, бутен-1, метилпентен-1, гексен-1, октен-1, и их смеси с содержанием пропилена, по меньшей мере, 60% вес. Второй слой включает смесь (1), по меньшей мере 10%

первого сополимера этилена и, по меньшей мере, одного C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-альфа-олефина с плотностью от 0,900 до 0,915 г/см<sup>3</sup> и индексом расплава менее 1,0 град./мин. (П), по меньшей мере, 10% второго сополимера этилена с 4-18% винилового эфира или алкилакрилата, и (III), по меньшей мере, 10% модифицированного ангидридом третьего сополимера этилена с, по меньшей мере, одним альфа-олефином, виниловым эфиром или алкилакрилатом, и необязательно от 0 до 30% четвертого сополимера этилена и, по меньшей мере, одного C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-альфа-олефина, имеющего плотность менее 0,900 г/см<sup>3</sup> и температуру плавления менее 85°C. Второй слой может необязательно содержать сополимер пропилена, который описан выше для первого слоя. Третий слой представляет собой центральный слой, который включает, по меньшей мере 80% вес., предпочтительно, по меньшей мере, 90% вес. сополимера этилена и винилового спирта, имеющего содержание этилена, по меньшей мере, приблизительно 38% мол. или выше. В предпочтительном варианте осуществления изобретения этот третий слой может иметь толщину приблизительно от 0,05 до 0,3 мил (1,7-7,62 мкм) и предпочтительно от 0,14 до 0,2 мил (4,1-5,1 мкм). Четвертый слой может быть таким же, как второй слой, или отличаться от него, но состоит из смеси смол, которые описаны выше для второго слоя. Пятый слой включает смесь (1), по меньшей мере, 30% первого сополимера этилена с, по меньшей мере, одним C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-альфа-олефином с плотностью сополимера от 0,900 до 0,915 г/см<sup>3</sup> и индексом расплава менее 1,0 градусов/мин, (II), по меньшей мере, 10% второго сополимера этилена с 4-18% винилового эфира или алкилакрилата; и (III) необязательно от 0 до 30% третьего сополимера этилена и, по меньшей мере, одного C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-альфа-олефина, имеющего плотность менее 0,900 г/см<sup>3</sup> и температуру плавления менее 85 °C. Предпочтительно заявляемая пленка будет подвергаться тепловой сварке, имея, по меньшей мере, один слой, который поперечно сшит, предпочтительно при облучении. В одном из очень полезных вариантов осуществления изобретения пленка представляет собой пленку, дающую тепловую усадку при температуре, такой как 90°C или ниже, и может иметь величину усадки в одном направлении или в продольном и в поперечном направлениях, по меньшей мере, 20% и преимущественно усадка может составлять, по меньшей мере, 30% при упаковке продуктов питания, приготовленных в пленке, таких как ветчина или грудки домашней птицы.

В одном из вариантов осуществления изобретения заявляется способ изготовления описанной выше пленки. Пленка может быть использована для обработки и/или упаковки изделий, особенно продуктов питания, таких как ветчина, говядина, домашняя птица, или обработанное мясо, которые могут быть приготовлены в пленке.

Заявленные пленка и способ по изобретению могут быть использованы для поддающейся тепловой сварке, кислородо- и влагозащитной пленочной упаковки продуктов питания в процессе кулинарной обработки

и/или для упаковки при продаже таких продуктов питания после пастеризации или тепловой обработки.

Настоящее изобретение особенно хорошо подходит для обработки и упаковки пастеризуемых продуктов и находит, в частности, применение в упаковках ветчины, приготовленной в пленке. Термин "приготовлена в пленке", используемый в данном описании, указывает на пленку или пакет, в которых продукты питания пастеризуются или подвергаются тепловой обработке. Эти пленка или пакет используются производителями пищевых продуктов для того, чтобы удерживать, защищать и/или придавать продукту форму в процессе приготовления или пастеризации, после чего пленку удаляют (иногда говорят "сдирают"), или она может быть оставлена в качестве защитного слоя при транспортировке и необязательно даже при розничной продаже.

К некоторым преимуществам пленки по изобретению относятся: относительно низкая проницаемость для кислорода, и паров воды; высокая устойчивость к расслоению и неожиданно хорошая совместимость устойчивости к расслоению при повышенных температурах, моделирующих условия тепловой обработки, и способность к ориентации, что приводит к хорошей низкотемпературной усадке; устойчивость к расслоению под действием пищевых кислот, солей и жира; высокие величины усадки при низких температурах (90° или ниже); остаточное усилие усадки, которое формирует и сохраняет плотный продукт; контролируемое прилипание к мясу; способность к тепловой сварке от хорошей до прекрасной, особенно при широком интервале напряжений, характерном для промышленных сваривающих устройств, низкие уровни экстрагируемости, согласуемые с государственным законодательством по контактированию с пищевыми продуктами; низкая мутность; высокий блеск; отсутствие влияния на вкус или запах упакованного продукта; высокий предел прочности при растяжении; поверхность, на которой можно печатать; высокая прочность тепловой сварки и долговечный сварной шов, особенно при температурах тепловой обработки продукта; а также хорошая обрабатываемость.

В предпочтительном варианте выполнения изобретения пленка имеет низкую проницаемость для кислорода и низкую проницаемость для паров воды в сочетании с высоким прилипанием к мясу, что предупреждает вытекание жидкости в процессе обработки, хорошую способность к тепловой сварке и высокие величины усадки при низкой температуре (90°C и ниже). В особенности предпочтительном варианте, заявляемая пленка при 90 °C и менее имеет, по меньшей мере, 20%-ную еще более предпочтительно приблизительно 30%-ную и выше) усадку, по меньшей мере, в одном направлении, предпочтительно, по меньшей мере, 25% в обоих направлениях. Также предпочтительные пленки могут подвергаться тепловой сварке при широком интервале напряжений и предпочтительно обладают способностью к усадке при низких температурах в сочетании со способностью к тепловой сварке в широком интервале.

Кроме того, кислородозащитные свойства заявляемой пленки уменьшают или ограничивают потери из-за порчи, например из-за прогорклости вследствие окисления. Заявляемые пленки и пакеты особенно полезны для упаковки продуктов питания, приготовленных в пленке, но могут быть также использованы в качестве упаковки для большого числа продуктов и непищевых изделий.

Настоящее изобретение может быть использовано в виде пакетов с различными размерами. Под термином "плоская ширина" понимают поперечную ширину расправленной рукавной пленки. Плоская ширина также равна 1/2 от длины окружности рукавной пленки.

Настоящее изобретение во всех его вариантах включает или использует многослойную, термопластичную, полимерную, гибкую пленку толщиной 10 мил (254 мкм) или менее, содержащую слой на основе сополимера пропилена для хорошего контактирования с продуктом питания, который обеспечивает способность к тепловой сварке, газозащитный слой из ЭВОН, внешний устойчивый к неправильному обращению слой и клеевые слои, в которых используется сочетание высокомолекулярных, низкомолекулярных, высокоразветвленных и по существу линейных полимеров для того, чтобы получить пленку, удивительно способную к ориентации и имеющую высокую устойчивость к расслоению даже в условиях тепловой обработки продукта в пленке. ЭВОН-содержащий слой контролирует газопроницаемость пленки. Слой, содержащий сополимер на основе пропилена, регулирует способность пленки прилипать к заключенному в ней продукту, и эта способность в случае мяса называется "прилипаемостью к мясу", а также регулирует способность к тепловой сварке и прочность сварного шва, в особенности при повышенных температурах и во времени. Клеевые слои регулируют устойчивость к расслоению ЭВОН-содержащего центрального слоя, и успешно усиливают способность к ориентации. Такие пленки предпочтительно имеют толщину приблизительно 2-3 мил (50,8-76,2 мкм), хотя могут быть изготовлены пленки, приемлемые для упаковки продуктов питания, с толщиной до 4 мил (106,6 мкм) или тонкие пленки с толщиной 1 мил (25,4 мкм). Обычно пленки имеют толщину приблизительно 1,5-3 мил (38,1-72,2 мкм). Особенно предпочтительными для применения в качестве пленок для упаковки приготовленных в пленке мясных продуктов являются многослойные пленки с толщиной между приблизительно 2 и 3 мил (50,8-76,2 мкм). Такие пленки имеют хорошую устойчивость к неправильному обращению и хорошую обрабатываемость. Пленки тоньше 2 мил (50,8 мкм) менее устойчивы к плохому обращению и их труднее использовать в процессах упаковки. Предпочтительными являются пленки, имеющие способность к тепловой усадке. Предпочтительные пленки также могут обеспечивать положительное сочетание одного или нескольких, или всех свойств, включая низкую мутность, высокий блеск, высокую степень усадки при 90°C и ниже, хорошую обрабатываемость, хорошую

механическую прочность и высокие защитные свойства, в том числе высокие защитные свойства от проникновения кислорода и воды.

Приемлемые пленки по изобретению могут иметь низкую мутность и высокий блеск, например, мутность менее 20% и блеск более 50 единиц Хантера (Ед. Х) при 45°. Некоторые предпочтительные варианты пленок по изобретению могут иметь значение мутности менее 10-12% и предпочтительно менее 6%, а также очень высокие значения блеска, например, более 65 единиц Хантера и предпочтительно более 75 ед. Х.

Заявляемое изделие предпочтительно представляет собой дающую тепловую усадку многослойную пленку, которая должна иметь, по меньшей мере, пять слоев. Эти пять основных слоев называют первый слой, второй слой, третий слой, четвертый слой и пятый слой. Первый слой и пятый слой расположены на противоположных сторонах третьего слоя и предпочтительно прикрепляются к нему с помощью второго и четвертого клеевых слоев соответственно. Эти пять слоев представляют неотъемлемую часть пленки по изобретению. Когда пленка имеет форму рукава или пакета, эти слои образуют стенку рукава или пакета. Эта стенка в поперечном сечении имеет первый слой, составляющий внешний слой, расположенный как можно ближе к внутренней поверхности рукава (или пакета), и пятый слой, находящийся напротив внешнего слоя и обычно расположенный как можно ближе к внешней поверхности рукава (или пакета).

В соответствии с изобретением подразумевается, что могут быть получены рукавные пленки, имеющие более пяти слоев, и что такие дополнительные слои могут быть расположены в виде дополнительных промежуточных слоев, лежащих между третьим, слоем (также называемым центральным слоем) и первым или пятым слоями или между обоими этими слоями, или эти дополнительные слои могут включать один или несколько поверхностных слоев и охватывать любую внутреннюю или внешнюю поверхность рукава или обе поверхности. Предпочтительно, первый слой составляет внутренний поверхностный слой рукава, который при использовании контактирует с пищевым продуктом, упакованным в рукав. Это первый слой представляет собой слой, поддающийся, тепловой сварке, чтобы облегчить образования пакетов и герметично закрытых упаковок. Преимущественно первый слой в качестве внутреннего поверхностного слоя при применении для упаковки пищевых продуктов будет приемлем для контактирования с пищевыми продуктами, содержащими белок, воду и жир, без передачи вредных материалов, изменения вкуса или запаха продуктов. Первый слой может представлять собой внутренний поверхностный слой и может состоять по существу из сополимера пропилена и альфа-олефина. Если необходимо, то может быть использована иономерная смола или отдельно или в смеси с одним или несколькими слоями, но такое использование не является необходимым для производства пленки, приемлемой для упаковки продуктов питания, обрабатываемых в пленке. Слой, подвергающийся тепловой сварке, и

фактически вся пленка, может не содержать иономерный полимер и обладать при этом совершенно достаточными свойствами, без увеличения расходов на дорогие иономерные смолы.

Также является предпочтительным, чтобы пятый слой составлял внешнюю поверхность слоя рукава или пакета. В качестве внешнего поверхностного слоя рукава или пакета первый слой должен обладать устойчивостью к истиранию, плохому обращению и стрессам, которые имеют место при работе с ними, и должен также легко обрабатываться (например, должен легко подаваться через машины и подвергаться машинной обработке, например, при транспортировке, упаковке, нанесении надписей или в процессе производства пленки или пакета). Он также должен облегчать ориентацию при растягивании, когда желательна пленка, дающая высокую усадку, особенно при низких температурах, таких как 90°C и ниже.

Преимущественно первый слой в основном состоит из сополимера пропилена с содержанием пропилена 60% вес. и более. Такой слой предпочтительно представляет собой внутренний поверхностный слой рукава и пакета.

Поверхностные слои защищают центральный слой от неправильного употребления и могут также защищать его от контакта с влагой, которая может воздействовать или вносить изменения в газозащитные свойства центрального слоя из ЭВОН и/или нейлона.

Согласно изобретению имеются промежуточные клеевые слои на любой стороне центрального слоя из ЭВОН (третий слой). Второй слой этой пленки представляет собой необычно тонкий клеевой слой, который, помимо обеспечения устойчивости к расслоению слоев из ЭВОН и соседнего противостоящего слоя, также вносит вклад в облегчение ориентации и ускоряет получение биаксиально растянутой пленки, имеющей высокую величину тепловой усадки, особенно при низких температурах (90°C и ниже) в сочетании с оптическими свойствами, которые превосходят свойства многих пленок-аналогов. Использование клеевого слоя, нанесенного непосредственно на каждую сторону центрального слоя, дает пленку, которая обладает чрезвычайно высокой устойчивостью к расслоению и которая может быть ориентирована с получением пленки, имеющей тепловую усадку 30% и выше при 90°C и ниже.

В предпочтительном варианте центральный слой из ЭВОН непосредственно прикреплен ко второму и четвертому слоям, которые выполняют функцию клеевых слоев и, в свою очередь, обязательно прикреплены непосредственно к внутреннему (первому) или внешнему (пятому) слою (или предпочтительно к обоим). В наиболее предпочтительном варианте осуществления изобретения пленка состоит по существу из пяти полимерных слоев, а именно: внутреннего (первого) слоя, клеевого (второго) слоя, центрального (третьего) слоя, клеевого (четвертого) слоя и внешнего (пятого) слоя. Этот предпочтительный вариант изобретения обеспечивает желаемое сочетание свойств, таких как низкая влагопроницаемость, низкая проницаемость



для кислорода, контролируемое прилипание к мясу, высокий блеск, хорошая механическая прочность, отсутствие в конструкции хлора, а также необходимые усилия усадки, в многослойной упаковочной пленке, дающей низкотемпературную усадку, которая устойчива к расслоению и подвергается тепловой сварке и которая может быть биаксиально ориентирована. Центральный слой может необязательно содержать технологические добавки или пластификаторы. Может быть необязательно введен нейлон в количестве до 20% вес.

Типичная толщина основных слоев заявляемой пленки, дающей тепловую усадку, может составлять приблизительно 5-40% для первого (обычно внутреннего поверхностного) слоя, 25-70% для второго (клеевого слоя), 3-13% для третьего (центрального) слоя, 1-35% для четвертого (клеевого) слоя и 10-50% для пятого (внешнего) слоя, хотя допустимы пленки с различным соотношением толщины слоев. Первый слой обычно представляет собой внешний поверхностный слой пленки и в рукавной структуре является внутренним поверхностным слоем рукава. Функция первого слоя заключается в создании слоя, который имеет контролируемое прилипание к мясу и поверхность которого обладает способностью к тепловой сварке сама к себе (или ко второму внешнему слою, если необходимо запаиванием с перекрыванием) при использовании промышленного оборудования и (для упаковки продуктов питания) в создании гигиенической поверхности для соприкосновения с пищевым продуктом. В настоящем изобретении для выполнения этих функций толщина первого слоя не должна быть большой, но для хорошего сочетания простоты обработки и сварки этот слой предпочтительно имеет толщину от 0,1 до 1,2 мил (2,54- 30,48 мкм). Важно, чтобы этот поддающийся тепловой сварке слой был сплошным, например, располагался по всей внутренней поверхности рукава, и чтобы он мог подвергаться экструзии при достаточной толщине для осуществления тепловой сварки (если это необходимо).

Предпочтительно первый слой представляет собой внешний, поддающийся тепловой сварке слой, который дает возможность получать из пленки пакеты. Под термином "поддающийся тепловой сварке слой" понимают слой, который сваривается сам с собой, например, способен образовывать соединение при сплавлении с помощью обычных не прямых нагревательных средств, которые генерируют на, по меньшей мере, одной поверхности контакта пленок достаточное количество тепла для передачи прилегающей поверхности контакта пленок и образования границы соединения между ними без нарушения целостности пленок. Граница отсоединения должна быть достаточно термически стабильна для предупреждения утечки газа или жидкости через это соединение при воздействии температур выше или ниже комнатных в процессе обработки продуктов питания внутри рукава, когда запаяны оба его конца, например, в запаянном пакете. Для использования при обработке в пленке сварные швы должны выдерживать повышенные температуры

приблизительно до 160-180°F (71-82°C) или более в течение продолжительного периода времени, например от 4 до 12 часов в среде, которая может изменяться от нагретого влажного воздуха или пара до нагретой воды. И наконец, граница соединения между примыкающими внутренними слоями должна иметь достаточную физическую прочность, чтобы выдержать напряжение, возникающее при растяжении или усадке вследствие наличия массы продукта питания, заключенного в рукаве, и необязательно подвергнутого пастеризации или температурам и условиям приготовления в пленке.

Если не указано особо, то в настоящем описании процентное содержание материалов, используемых в отдельных слоях, приведено из расчета на вес указанного слоя. Процентный состав сомономеров в конкретном полимере дан из расчета на вес указанного полимера.

Первый слой, особенно в качестве внутреннего поверхностного слоя рукава, в соответствии с настоящим изобретением также обеспечивает хорошую обрабатываемость и облегчает прохождение пленки через оборудование (например, при введении пищевых продуктов). Этот слой может быть покрыт порошком, препятствующим слипанию. Также к первому внешнему слою пленки могут быть добавлены обыкновенные добавки, препятствующие слипанию, полимерные пластификаторы или добавки, снижающие трение, или он может не содержать таких вспомогательных ингредиентов. При обработке этого слоя коронным разрядом необязательно или предпочтительно снижающая трение добавка не используется, но он будет содержать или может быть покрыт порошком, препятствующим слипанию, или таким агентом, как двуокись кремния или крахмал. В одном из вариантов изобретения первый внешний слой состоит по существу из сополимера пропилена или его смесей.

Приемлемые для применения в первом слое сополимеры пропилена имеют содержание пропилена, по меньшей мере, 60% вес., необязательно, по меньшей мере, 80% вес. Необязательно или предпочтительно эти сополимеры имеют содержание пропилена, по меньшей мере, 90% вес. Пропилен сополимеризуется, по меньшей мере, с одним альфа-олефином, выбираемым из группы, включающей этилен, бутен-1, гексен-1, метил-пентен-1, октен-1 и их смеси, в количестве до 40% вес. Предпочтительными являются биполимеры пропилена и этилена (C<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>-сополимеры), а также C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-биполимеры и C<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-терполимеры. Наиболее предпочтительными являются C<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>-сополимеры, в особенности биполимеры. Предпочтительные C<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>-сополимеры имеют содержание пропилена, по меньшей мере, 90% и необязательно, по меньшей мере, 95% вес. Предпочтительные сополимеры пропилена имеют температуру плавления приблизительно от 126 до 145°C, более предпочтительно приблизительно от 129 до 136°C. Предпочтительными являются статистические сополимеры пропилена. Предпочтительный сополимер является

промышленным продуктом выпускаемым фирмой Solvay and Cie, в виде биориентированной смолы пленочного качества под торговым названием Elitex P KS 409. Этот полимер характеризуется как статистический сополимер пропилена и этилена, имеющий температуру плавления менее 136°C, плотность ( $\rho$ ) приблизительно 0,895 г/см<sup>3</sup>, теплостойкость по Вика приблизительно 120°C (ASTM 1525 (1 кг)) и индекс расплава при 230°C и 2,16 кг приблизительно 5 град/мин.

Первый слой заявляемой пленки включает сополимер пропилена и обладает контролируемым прилипанием к мясу. Характеристика прилипания к мясу может контролироваться за счет использования, отказа от использования и/или степени обработки поверхностной энергии, например, с помощью коронного разряда.

Пленки по изобретению внутренний поверхностный слой (первый слой) которых не обработан коронным разрядом, обычно имеет поверхностную энергию, по меньшей мере, 29 дин на см, и обычно, по меньшей мере, менее, чем 33. Поверхностная энергия обработанного коронным разрядом первого слоя может повышаться до, по меньшей мере, 33 дин/см, предпочтительно до, по меньшей мере, 43 дин/см. Наиболее предпочтительно может быть использован уровень приблизительно от 35 до 38 дин/см, чтобы получить пленки настоящего изобретения, имеющие высокую прилипаемость к мясу. Пленки, которые имеют высокую прилипаемость к мясу, уменьшают вываривание мясных соков в процессе приготовления, которое, если его не предотвратить, может привести к потере веса продукта. Кроме того, вываривание может привести к получению нежелательного внешнего вида упаковки в тех случаях, когда необходима пленка для обработки/упаковочная пленка, которая должна оставаться на продукте после обработки при продаже и использовании. Заявляемые пленки с низкой прилипаемостью к мясу находят применение в случаях обработки в пленке с ее удалением, когда пленку обычно удаляют с упакованного в ней продукта непосредственно после приготовления или пастеризации. Продукт после удаления пленки подвергается дополнительной обработке или повторной упаковке. Пленки с низкой прилипаемостью к мясу настоящего изобретения обычно имеют энергию поверхности менее 33 дин/см.

Центральный слой выполняет функцию газозащитного слоя и обеспечивает необходимую защиту от кислорода для консервирования упакованного изделия. Он должен также обеспечивать хорошие оптические свойства при ориентировании растягиванием, в том числе низкую мутность, а также поведение при растягивании, совместимое с окружающими его слоями. Желательно, чтобы толщина центрального слоя была менее приблизительно 0,45 мил (10,16 мкм) и более приблизительно 0,05 мил (1,27 мкм) для придания желаемой совместимости рассматриваемых эксплуатационных характеристик, например, относительной кислородной проницаемости, величины усадки, особенно при низких температурах, простоты ориентирования,

устойчивости к расслоению и оптических свойств. Приемлема толщина менее чем 15%, например от 3 до 13%, от общей толщины пленки. Предпочтительно также, чтобы толщина центрального слоя составляла приблизительно менее 10% от общей толщины многослойной пленки.

Центральный слой включает ЭВОН, который контролирует кислородную проницаемость пленки. Для скоропортящихся продуктов питания кислородная проницаемость пленки должна быть сведена к минимуму. Обычные пленки имеют кислородную проницаемость менее, чем приблизительно 20 см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> за 24-часовой период при давлении 1 атм, влажности воздуха 0% и температуре 23°C, предпочтительно 15 см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>, более предпочтительно менее чем 10 см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>.

ЭВОН получают путем гидролиза (или омыления) этиленвинил-ацетатного сополимера и хорошо известно, что для того, чтобы продукт был эффективным барьером для молекул кислорода, гидролиз-омыление необходимо проводить почти полностью, то есть, по меньшей мере, на 97% (использование такого продукта является также предпочтительным в настоящем изобретении). ЭВОН является промышленным продуктом, выпускаемым в виде смолы с различным процентным содержанием этилена, и существует прямая зависимость между содержанием этилена и температурой плавления.

При реализации настоящего изобретения компонент центрального слоя, содержащий ЭВОН, имеет температуру плавления приблизительно 175°C или ниже. Это является характеристикой промышленных материалов на основе ЭВОН, имеющих содержание этилена приблизительно 38% мол. или выше. Приемлемые ЭВОН-полимеры с содержанием этилена 38% мол. имеют температуру плавления приблизительно 175°C. С увеличением содержания этилена температура плавления падает. Температура плавления приблизительно 158°C соответствует содержанию этилена 48% мол. Предпочтительные материалы на основе ЭВОН будут иметь содержащие этилена 44% мол. Соплимеры ЭВОН, имеющие более высокое содержание этилена, также могут быть использованы, и ожидается, что обрабатываемость и ориентирование должны быть лучше, однако, газопроницаемость, особенно относительно кислорода, может становиться нежелательно высокой для некоторых случаев применения в качестве упаковочного материала, когда продукт чувствителен к разложению в присутствии кислорода.

Количество ЭВОН в центральном слое может регулироваться путем смешения с найлоном в целях изменения параметров ориентации или газопроницаемости, например, кислородной проницаемости, пленок настоящего изобретения. Толщина центрального слоя может также меняться приблизительно от 0,05 до 0,30 мил (1,3-7,62 мкм). Кроме того, хотя предпочтительно, чтобы центральный слой состоял по существу из ЭВОН, в настоящем изобретении допускается, что может присутствовать не

только до 20% вес. нейлона, но и другие вспомогательные добавки, в том числе в центральный слой могут быть добавлены в небольших количествах полимеры с целью преднамеренного воздействия на свойства центрального слоя, такие как газопроницаемость или влагостойкость.

При смешении ЭВОН-компонента кислородозащитного слоя с нейлоном предпочтительным полиамидом для этой смеси является нейлон 6/66.

Нейлон 6/66 представляет собой сополимер нейлона 6 и нейлона 66. Нейлон 6 представляет собой

полиэпсилон-капролактан. Нейлон 66 представляет собой полимер, полученный из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина.

Нейлон 6/66 производится различными компаниями, в некоторых случаях с различным процентным содержанием двух мономеров, вероятно, различными способами и, по-видимому, с различными параметрами ориентации. Следовательно, свойства различных сополимеров нейлон 6/66 могут меняться значительно. Например, температура плавления уменьшается по мере увеличения содержания нейлона 66 от 5 до 20 мол. %.

Когда в качестве полиамида в полимерной смеси кислородо-защитного слоя используются другие нейлоны, такие как тип 6,12, то в центральном слое пятислойной пленки появляются многочисленные гели, а в некоторых случаях обнаруживаются трещины. Появление гелей может быть обусловлено несовместимостью ЭВОН-нейлон-6,12 или химическим взаимодействием между двумя полимерами. Трещины, по-видимому, развиваются вследствие того, что в процессе ориентации смесь полимеров растягивается неравномерно. Эти многочисленные гели и трещины нежелательны в пленках, предназначенных для промышленного применения в качестве упаковки продуктов питания, и указывают на потенциальное нарушение целостности пленки и ее проницаемости.

Предпочтительным нейлоном является сополимер нейлон 6/66, имеющий температуру плавления приблизительно 195 °C, содержание названного компонента нейлон 6 приблизительно 85 мол. % и содержание компонента нейлон 66 приблизительно 15 мол. %, и который является коммерческим продуктом фирмы Allied Chemical Co. (Morristown, New Jersey, США), выпускаемым под торговым названием CAPRON XTRAFOM™ 1539 F.

Центральный слой должен состоять, по меньшей мере, на 80 вес. % из ЭВОН и необязательно может содержать 0-20 вес. % нейлона. Использование больших количеств нейлона (например, больше, чем 10% и в особенности больше, чем 20%) приводит к нежелательно высокой проницаемости для кислорода.

Второй и четвертый слои расположены на каждой стороне центрального слоя и придают многослойной структуре хорошие межслойные характеристики прилипания. Любой или оба из этих слоев также вносят вклад в способность к усадке и/или в оптические свойства заявляемой пленки. В состав каждого второго и четвертого слоев входит, по меньшей мере, 10% первого

сополимера этилена и, по меньшей мере, одного C<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>-альфа-олефина, причем указанный сополимер имеет плотность от 0,900 до 0,915 г/см<sup>3</sup> и индекс расплава менее 1,0 град/мин. Этот первый сополимер представляет собой полиэтилен очень низкой плотности.

Понятие "полиэтилен очень низкой плотности" (ПЭОНП, VLDPE), который иногда называют полиэтиленом ультранизкой плотности (ПЭУНП, ULDPE), относится к по существу линейным полиэтиленам, имеющим плотности ниже приблизительно 0,915 г/см<sup>3</sup> и, вероятно, до 0,86 г/см<sup>3</sup> и, по меньшей мере, одну температуру плавления при по, меньшей мере, 90°C. Это понятие не охватывает сополимеры этилена и альфа-олефина с плотностью ниже приблизительно 0,90 г/см<sup>3</sup>, имеющие эластомерные свойства и называемые эластомерами. Некоторые эластомеры также называются, по меньшей мере, одним производителем как "этилен-альфа-олефиновые пластомеры", но другие производители характеризуют ПЭОНП как этилен-альфа-олефин с пластомерными свойствами. Однако, как будет показано ниже, этилен- альфа-олефиновые эластомеры или пластомеры могут с успехом использоваться в настоящем изобретении в качестве второстепенного компонента в некоторых слоях рассматриваемой многослойной пленки. Понятие ПЭОНП не включает линейные полиэтилены низкой плотности (ЛПЭНП, LLDPE), которые имеют плотность в интервале 0,915-0,930 г/см<sup>3</sup>, но подразумевается, что ЛПЭНП может необязательно подмешиваться в один или более слоев. Полимеры, относящиеся к ПЭОНП, могут быть изготовлены различными способами, включая получение в растворе или в псевдоожигенном слое с использованием различных катализаторов, в том числе традиционных катализаторов Циглера-Натта с жесткой геометрией единичного участка или металлоценовых катализаторов.

К ПЭОНП относятся сополимеры (в том числе термополимеры) этилена с альфа-олефинами, обычно с 1-бутеном, 1-гексеном или 1-октеном, и в некоторых случаях терполимеры, такие как терполимер этилена, 1- бутена и 1-гексена. Способ получения ПЭОНД описан в Европейской патентной публикации 120503, которая включена в данное описание в качестве справочного материала.

Например, описанные в патенте США N 4640856 (Ferguson et al.) и в патенте США N 4863769 (Lustig et al.) ПЭОНД могут быть использованы в биаксильно ориентированных пленках и обладают прекрасными свойствами в сравнении с пленками, содержащими ЛПЭНД. К таким прекрасным свойствам относятся более высокая усадка, более высокая прочность при растяжении и более высокая устойчивость к проколам.

К приемлемым ПЭОНП относятся полимеры, производимые фирмами Dow Chemical Company, Exxon Chemical Company и Union Carbide Corporation.

В состав второго и четвертого слоев также входит, по меньшей мере 10% второго сополимера этилена с 4-18% винилового

эфира или алкилакрилата и, по меньшей мере, 10% модифицированного ангидридом третьего сополимера с, по меньшей мере, одним альфа-олефином, виниловым эфиром или алкилакрилатом, а также от 0 до 30% четвертого сополимера этилена с, по меньшей мере, одним  $C_3$ - $C_8$ -альфа-олефином, имеющим плотность менее чем  $0,900 \text{ г/см}^3$  и температуру плавления менее чем  $85^\circ\text{C}$ . Предпочтительным вторым сополимером является этиленвинилацетатный сополимер.

Выражение "этиленвинилацетатный сополимер" (ЭВА), которое используется в данном описании, относится к сополимеру, полученному из этилена и винилацетата, где звенья, полученные из этилена (мономерные звенья) присутствуют в сополимере в значительных количествах (по весу), а звенья, полученные из винилацетата (мономерные звенья), присутствуют в сополимере в незначительных количествах (по весу).

Состав второго слоя может быть идентичен или может отличаться от состава четвертого слоя в пределах параметров описанной выше структуры. Например, конкретные используемые первый, второй и третий полимеры могут отличаться от одного слоя к другому или могут быть частично или полностью одинаковыми, или могут присутствовать в одинаковых или в различных количествах. Также необязательный четвертый полимер и другие ингредиенты, не требуемые в соответствии с настоящим изобретением, могут присутствовать в одном или в обоих слоях, а относительная толщина каждого слоя может изменяться. Предпочтительно второй слой часто толще, чем четвертый слой для того, чтобы помимо хорошей способности к усадке обеспечить высокие влагозащитные свойства. Необязательный четвертый компонент часто называют "пластомером".

Первый сополимер любого из второго и четвертого слоя или обоих может составлять от 10 до 70% каждого соответствующего слоя. Второй сополимер любого из второго и четвертого слоя или обоих слоев может составлять от 10 до 40% каждого соответствующего слоя. Третий сополимер любого из второго и четвертого слоя или обоих слоев может составлять от 10 до 60% каждого соответствующего слоя. Четвертый сополимер любого из второго и четвертого слоя или обоих слоев может составлять по меньшей мере 10% каждого соответствующего слоя.

Пятый слой обеспечивает механическую прочность, способность к усадке, устойчивость к истиранию и препятствует прогоранию шва в процессе тепловой сварки. Этот пятый слой обычно является достаточно толстым, чтобы обеспечить стенкам упаковочной пленки основу, способность к усадке и прочность при ударе для того, чтобы она выдерживала усадочную ориентацию, давление рук, истирание и операцию по упаковке продукта. В качестве внешнего поверхностного слоя пленки пятый слой обеспечивает желаемый гляцевый внешний вид. Полезно, когда пятый слой содержит по меньшей мере 30%, предпочтительно по меньшей мере 40% первого сополимера этилена с небольшим количеством одного или

нескольких  $C_4$ - $C_8$ -альфа-олефинов, который может обеспечивать защиту от паров воды и который препятствует проникновению влаги. Высокие влагозащитные свойства необходимы, чтобы исключить потерю веса и нежелательное высыхание вложенного пищевого продукта. Этот первый сополимер имеет плотность от  $0,900$  до  $0,915 \text{ г/см}^3$  и индекс расплава менее  $1,0 \text{ град/мин}$  и его часто называют ПЭОНП.

Пятый слой дополнительно содержит по меньшей мере 10% вес. второго сополимера этилена с 4-18% (из расчета на вес второго сополимера) винилового эфира или алкилакрилата. Предпочтительно этот второй сополимер включает ЭВА. Необязательно в пятый слой включают от 0 до 30% третьего сополимера этилена и по меньшей мере одного  $C_3$ - $C_8$ -альфа-олефина, имеющего плотность менее  $0,900 \text{ г/см}^3$  и температуру плавления менее чем  $85^\circ\text{C}$ . Третий сополимер часто называют "пластомером" и он может иметь распределение по средним молекулярным весам ( $M_w/M_n$ ) менее 3, например, приблизительно 2. Технологические добавки, такие как добавки, понижающие трение, добавки, препятствующие слипанию и т.д., могут быть введены в пятый слой, а также и в другие слои. Такие технологические добавки обычно используют в количествах менее 10% и предпочтительно менее 5% от веса слоя. Предпочтительной технологической добавкой для использования во внешнем слое пленки является фторэластомер. Указанные выше ингредиенты смешивают вместе и экструдировать с получением однородно смешанного слоя, имеющего хорошую прочность, обрабатываемость, высокие характеристики усадки и хорошие оптические свойства, включая высокий блеск. Кроме того, третий сополимер вносит особый вклад в достижение хороших оптических свойств и хорошей усадки. Полезно, когда пятый слой может состоять по существу из первого и второго сополимеров с добавлением или без добавления третьего сополимера и с добавлением небольшого количества (менее 10%) технологической добавки.

Многослойная пленка настоящего изобретения может быть изготовлена обычными способами, включая, например, отливкой пленки через щель или экструзией с раздувкой, но предпочтительно ее получают в процессе ориентации, особенно при условиях получения пленки, которая дает тепловую усадку при  $90^\circ\text{C}$  и ниже. Например, упакованный пищевой продукт, окруженный пленкой, дающей тепловую усадку в соответствии с настоящим изобретением, будет хорошо прилипать к пленке даже после вскрытия упаковки. Пакеты, не дающие усадку, имеют тенденцию отпадать от сторон вложенного продукта после разгерметизации и при умышленной или при случайном вскрытии. После отделения пленки от поверхности вложенного изделия кислород начинает контактировать с поверхностью изделия и чувствительные продукты, такие как ветчина, могут портиться. Некоторые пленки и пакеты предшествующего уровня представляют собой упаковки, не дающие усадку, и для них характерен недостаток, что приводит к порче пищевых продуктов и

появлению отходов, когда их используют для упаковки скоропортящихся продуктов питания.

Пятислойная пленка по изобретению может быть изготовлена путем соэкструдирования всех слоев одновременно, например, по методике, описанной в патенте США N 4448792 (Schirmer), или с помощью методики наслаивания, которая описана в патенте США N 3741253 (Brax et al.) с получением относительно толстого первичного многослойного экструдата или в виде плоского полотна, или предпочтительно в виде рукава. Это полотно или рукав ориентируют путем растягивания при температурах ориентации, которые обычно ниже температур плавления основных полимеров, составляющих каждый ориентируемый слой. Ориентация растягиванием может быть осуществлена различными известными способами, например, растяжкой в раме, которая обычно используется для ориентации полотен, или путем хорошо известной технологии захваченного пузыря или двойного пузыря для ориентации рукавных пленок, которая, например, описана в патенте США N 3456044 (Pahlke). В такой рукавной технологии экструдированная первичная пленка, выходящая из головки рукавного экструдера, охлаждается, сплющивается и затем предпочтительно ориентируется путем повторного нагревания и заполнения воздухом с образованием растянутого вторичного пузыря, который снова охлаждают и сплющивают. Предпочтительными являются биаксиально растянутые пленки. Ориентацию в поперечном направлении (ПпН) осуществляют путем заполнения воздухом с целью радиального растягивания нагретой пленки, которую затем охлаждают, чтобы зафиксировать пленку в растянутой форме. Ориентацию в направлении выработки машины (НВ) предпочтительно осуществляют с использованием набора прижимных валков, вращающихся с различной скоростью, чтобы растянуть или вытянуть рукав пленки в направлении выработки машины, посредством чего достигается удлинение в этом направлении, которое фиксируется путем охлаждения. Ориентация может быть выполнена или в одном направлении или в обоих направлениях. Предпочтительно первичный рукав одновременно растягивают в двух направлениях - радиально (в поперечном направлении) и продольно (в направлении выработки машины) с получением многослойной пленки, которая дает тепловую усадку при температурах ниже температур плавления основных полимерных компонентов, например, при температуре 90 °С и ниже. Аксиально растянутые, в особенности биаксиально растянутые пленки, которые "дают тепловую усадку" в том значении, в котором это понятие используется в данном описании, имеют по меньшей мере 10%-ную естественную усадку при 90 °С (для биаксиально растянутых пленок 10% как в направлении выработки машины (НВ), так и в поперечном направлении (ПпН)).

В соответствии с изобретением, для получения многослойных пленок с высокой низкотемпературной усадкой один или несколько слоев пятислойной пленки могут быть ориентированы или однонаправлено или

биаксиально путем аксиального растягивания при достаточно низких температурах. Такие многослойные пленки, дающие высокую усадку, имеют по меньшей мере 10%-ную усадку по меньшей мере в одном направлении при 90 °С, но предпочтительно они имеют по меньшей мере 20%-ную усадку при 90 °С по меньшей мере в одном направлении (предпочтительно в обоих направлениях) и преимущественно могут иметь по меньшей мере 30%-ную усадку при 90 °С по меньшей мере в одном направлении, и предпочтительно они имеют по меньшей мере 20%-ную усадку как в направлении выработки машины, так и в поперечном направлении, и особенно предпочтительно они имеют по меньшей мере 10%-ную усадку при 74 °С как в продольном, так и в поперечном направлениях и предпочтительно по меньшей мере 15%-ную усадку (более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 20%-ную) по меньшей мере в одном направлении при 74 °С.

Способ отжига, с помощью которого биаксиально растянутые пленки, дающие тепловую усадку, нагреваются при контролируемом растяжении для уменьшения или ограничения величины усадки, хорошо известен в данной области. Если необходимо, то пленки настоящего изобретения могут быть отожжены с получением более низкой величины усадки, которая необходима для данной температуры. Степень вытягивания в процессе ориентации должна быть достаточной для получения пленки с общей толщиной приблизительно от 1,0 до 4,0 мил (25,4-101,6 мкм). Степень вытягивания в НВ обычно составляет 2 1/2 -6 и степень вытягивания в ПпН также обычно составляет 2 1/2 -6. Приемлема общая степень вытягивания (вытягивание в НВ, умноженное на вытягивание в ПпН) приблизительно 6 1/4х-36х.

Предпочтительным способом формирования многослойной пленки является соэкструдирование первичного рукава, который затем биаксиально ориентируют методом, аналогичным методу, хорошо описанному в упоминавшемся выше патенте США N 3456044, где первичный рукав, выходящий из головки экструдера, раздувают воздухом путем подачи объема воздуха, охлаждают, сплющивают и затем ориентируют предпочтительно путем повторного раздувания воздухом с получением вторичного рукава, называемого "пузырем", с повторным нагреванием до температурного интервала ориентации (протягивания) пленки. Ориентацию в направлении выработки машины осуществляют путем протягивания или вытягивания рукава пленки, например, с помощью пары валиков, которые движутся с различными скоростями, а ориентацию в поперечном направлении (ПпН) получают путем радиального расширения пузыря. В приведенных примерах все пять слоев пленки были соэкструдированы в виде первичного рукава, который затем при выходе из головки охлаждают путем опрыскивания водопроводной водой. Этот первичный рукав затем снова нагревают с помощью радиационного нагревателя с дополнительным нагревом до температуры вытягивания (также называется температурой

ориентации) для биаксиальной ориентации, осуществляемой с помощью воздушной подушки, которая сама нагрета за счет прохождения через нагретую пористую трубу, расположенную концентрически вокруг движущегося первичного рукава. Охлаждение осуществляют с помощью концентрического воздушного кольца.

В предпочтительном способе изготовления пленок по изобретению смолы и любые вспомогательные добавки вводят в экструдер (обычно один экструдер на слой), где смолы модифицируют расплавлением при нагревании и затем подают к экструзионной (или соэкструзионной) головке для формирования рукава. Температуры экструдера и головки обычно зависят от конкретной смолы или смолосодержащих смесей, которые должны быть переработаны, и приемлемые температурные интервалы для промышленных смол хорошо известны в данной области, или они могут быть взяты из технических бюллетеней, выпускаемых производителями смол. Температуры обработки могут меняться в зависимости от других выбранных параметров. Однако можно ожидать появление различных вариантов, которые зависят от таких факторов, как изменения в выбранной полимерной смоле, использование других смол, например, в смесевых или в индивидуальных слоях многослойной пленки, используемый производственный процесс и используемое оборудование, а также другие технологические параметры. Точные технологические параметры, включая температуры процесса, как предполагается, могут быть установлены квалифицированным в данной области специалистом без проведения излишних экспериментов.

Как известно в данной области, свойства смол могут быть модифицированы путем смешения двух или более смол и подразумевается, что различные смолы могут быть примешаны в отдельные слои многослойной пленки или добавлены в качестве отдельных слоев. Такие смолы включают сополимерные смолы этиленненасыщенных сложных эфиров, в особенности сополимеры винильного эфира, такие как этиленвинилацетаты (ЭВА) или другие сложно-эфирные полимеры, полиэтилен очень низкой плотности (ПЭОНП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), нейлон, иономеры, полипропилены или их смеси. Такие и другие смолы могут быть смешаны с помощью хорошо известных способов с использованием промышленных барабанов, смесителей или приспособлений для перемешивания. Также, если это необходимо, в пленке могут быть введены хорошо известные добавки, такие как технологические добавки, и т. д. и их смеси.

В некоторых предпочтительных вариантах изобретения предпочтительна поперечная сшивка всей пленки для расширения интервала тепловой сварки. Сшивку предпочтительно проводят путем облучения электронным лучом при дозировке, по меньшей мере, приблизительно 2 мегарада (Мрад) и предпочтительно в интервале от 3 до 8 Мрад, хотя можно использовать и более высокие дозы. Облучение может быть

осуществлено на первичном рукаве или после биаксиальной ориентации. Последнее так называемое пост-облучение является предпочтительным и описано в патенте США N 4737391 (Lustig et al.). Преимущество пост-облучения состоит в том, что обработке подвергается относительно тонкая пленка вместо относительно толстого первичного рукава, что снижает затраты энергии, необходимые для достижения требуемого уровня обработки.

С другой стороны, поперечная сшивка может быть достигнута при добавлении химического сшивающего агента или при использовании облучения в сочетании с ускорителем поперечной сшивки, добавляемым одному или к нескольким слоям, например, как это описано в патенте США N 4055328 (Evart et al.). Наиболее часто используемыми ускорителями поперечной сшивки являются органические пероксиды, такие как триметилпропан и триметилакрилат. Эти свойства желательны для упакованных с усадкой продуктов питания, таких как жареное мясо, грудки домашней птицы и ветчина, которые чувствительны к обесцвечиванию и порче в присутствии кислорода.

Следующие примеры и сравнительные примеры приведены с целью пояснения настоящего изобретения.

Экспериментальные результаты и свойства, приведенные в примерах, получены с помощью следующих методов испытаний или по существу аналогичных методов, если это не оговорено особо.

Предел прочности при растяжении: ASTM D-882, Метод А.

Удлинение, %: FSTM D-882. Метод А.

Мутность: ASTM D-1003-52.

Блеск: ASTM D-2457, при угле 45.

1% секущий модуль: ASTM D-882. Метод А.

Скорость пропускания газообразного кислорода ( $O_2$ СРр): ASTM D-3985-81.

Скорость пропускания паров воды (ПВСПр): ASTM F-1249-90.

Сопротивление раздиру по Ельмендорфу: ASTM D-1992.

Калибр (толщина): ASTM D-2103.

Индекс расплава: ASTM D-1238. Условия Е (190°C) (за исключением полимеров на основе пропилена (содержание  $C_3$  более 50%), которые испытываются в Условиях L (230°C).

Температура плавления: ASTM D-3418.

Дифференциальная Сканирующая Калориметрия (ДСК) при скорости нагрева 5 °C/мин.

Поверхностная энергия (Напряжение при смачивании): ASTM D-2578- 84.

Величины усадки: Величины усадки определяют путем измерения естественной усадки квадратного образца с размером стороны 10 см, погруженного в воду с температурой 90°C (или при указанной температуре, если она другая) на 5 сек. Из конкретной пленки, которая должна быть испытана, вырезают четыре образца. Образцы вырезают в форме квадратов с длиной 10 см в направлении выработки машины и длиной 10 см в поперечном направлении. Каждый образец полностью погружают на 5 сек в водяную ванну с

температурой 90°C (или с другой указанной температуре, если она отличается). Затем образцы извлекают из ванны и измеряют расстояние между концами давшего усадку образца как НВ, так и в ППН. Разницу между измеренным расстоянием давшего усадку образца и первоначальными 10 см умножают на 10 и получают процент усадки для образца в каждом направлении. Усадку четырех образцов усредняют и получают среднее значение усадки данного образца пленки в направлении выработки машины и в поперечном направлении. Используемый в данном описании термин "пленка, дающая тепловую усадку при 90°C" означает, что пленка имеет естественную величину усадки, по меньшей мере, 10%, по меньшей мере в одном направлении.

Усилие усадки: Усилие усадки пленки представляет собой усилие или напряжение, которое необходимо для предотвращения усадки пленки, и определяется на образцах, приготовленных из каждой пленки. Нарезают четыре образца пленки шириной 1 дюйм (2,54 см) и длиной 7 дюймов (17,8 см) в направлении выработки машины и шириной 1 дюйм (2,54 см) и длиной 7 дюймов (17,8 см) в поперечном направлении. Определяют и записывают среднюю толщину пленки. Каждый образец пленки затем закрепляют между двумя зажимами, находящимися на расстоянии друг от друга 10 см. Один зажим находится в фиксированном положении, а другой соединен с тензометрическим датчиком. Закрепленный образец пленки и зажимы погружают на 5 сек в силиконовую масляную ванну, которая имеет постоянную повышенную температуру. В течение этого периода записывают усилие в граммах при повышенной температуре. В конце этого промежутка времени образец пленки извлекают из ванны и дают ему охладиться до комнатной температуры, после чего записывают усилие в граммах при комнатной температуре. Усилие усадки для образца пленки определяют по следующему уравнению, где результат выражен в граммах на толщину пленки в миллах (г/мил):

$$\text{Усилие усадки (г/мил)} = F/T$$

где F представляет собой силу в граммах, а T - среднюю толщину образцов пленки в миллах.

Интервал импульсной сварки: При оценке интервала импульсной сварки определяют приемлемые интервалы напряжений для импульсной сварки пластиковых пленок. Используют лабораторную сварную машину Sentinel Model 12- 12AS, производимую фирмой Packaging Industries Group, Inc. (Hyannis, Massachusetts, США). Эта машина для импульсной сварки оборудована заменяемой сварной лентой для упаковочной машины марки Multivac AGI00. Лента поставляется фирмой Koch Supplies (Kansas City, Missouri). При проведении этого опыта из рукавной пленки вырезают два образца шириной 4 дюйма (10,16 см) (в поперечном направлении). Импульсная сварная машина оборудована регуляторами потока охлаждающей среды, импульсов напряжения и времени, а также давления сварных стержней. Эти регуляторы, за исключением регулятора импульса напряжения, установлены на следующие условия:

0,5 секунд - импульс времени (только для

верхней ленты);

2,2 секунды - время охлаждения;

50 фунтов/кв.дюйм (345 кПа) - давление зажимов;

0,3 галлона/мин (1л/мин) - для потока охлаждающей воды с температурой приблизительно 75°F (22°C).

Один образец складывают вдвое для использования при определении минимального напряжения сварки. Такое складывание имитирует складывание, которое может встречаться в процессе обычных операций по сварке пакетов. Сложенный образец, который имеет четыре листа или части пленки (ниже называют "листовыми частями"), помещают в сварную машину и методом проб и ошибок определяют минимальное напряжение, необходимое для того, чтобы сварить низ двухлистовых частей друг с другом.

Затем определяют максимальное напряжение для образца, имеющего двухлистовые части, путем размещения в сварной машине и активируя сварной стержень. Образец пленки вручную тянут с усилием приблизительно 0,5 фунтов (0,225 кг) и определяют напряжение, при котором не происходит прогорания или значительного разрушения герметичного шва.

Проверка прочности герметичного шва

Нарезают пять одинаковых образцов пленки шириной 1 дюйм (2,54 см) и по меньшей мере 5 дюймов длиной (77 см) с частью сварного шва шириной 1 дюйм (2,54 см), который располагается посередине и поперек. Противоположные концевые части образца пленки закрепляют в противоположных зажимах в камере Прибора Instron 4501 Universal Testing Instrument с регулируемой температурой. До начала испытания пленку закрепляют в туго натянутом хорошо расплавленном состоянии между зажимами без растяжения. Дверцу испытательной камеры закрывают и камеру нагревают до температуры опыта, при которой прибор приходит в действие и протягивает пленку через зажимы перпендикулярно к сварному шву с равномерной скоростью 5 дюймов в минуту (127 см/мин) до повреждения пленки (разрушения пленки или шва, или расслоения и нарушения целостности пленки). Измеряют и записывают значение в фунтах, при котором происходит разрыв. Испытание повторяют для пяти образцов и определяют среднее значение (в фунтах).

Если не оговорено особо, то импульсные сварные швы, испытываемые на прочность, получают с использованием оборудования, описанного выше при описании испытания по определению интервалов импульсной сварки с аналогичными параметрами регулирующих устройств, но при времени охлаждения приблизительно 8 сек.

Прутковые сварные швы для различных испытываемых пленок получают аналогично друг другу с использованием установочных параметров 500°F (260°C) и времени задержки 0,5 сек.

Деформация сварного шва

Тест по оценке деформации сварного шва до повреждения предназначен для ускоренного моделирования условий обработки в пленке с целью определения сопротивления сварного шва повреждению



и/или потере целостности обрабатываемой пленки во времени. В этом испытании из одной или нескольких одинаково запаянных пленок нарезают пять образцов шириной 1/2 дюйма (12,7 мм), причем разрезы делают перпендикулярно сварному шву так, что каждый из образцов пленки включает шов шириной 1/2 дюйма (12,7 мм) и по 5 дюймов (12,7 см) пленки с каждой стороны шва. Получают образцы, каждый из которых имеет длину 10 дюймов (25,4 мм) и ширину 1/2 дюйма (12,7 мм) со сварным швом, расположенным посередине.

Противоположную верхнюю и нижнюю длинные части образца пленки, содержащего расположенный в центре сварной шов, надежно присоединяют к соответствующим плоским крепежным пластинам, которые располагаются по ширине конца пленки. Верхний пленочный зажим прикрепляют к крепежному зажиму, тогда как к нижнему зажиму присоединяют груз (до общего веса приблизительно 1 фунт (454 г)). Нагруженный зажим и нижнюю часть пленки, включая участок сварного шва, погружают в циркуляционную ванну с водой, температура которой поддерживается при 165 °F (74°C). Участок сварного шва пленки располагают приблизительно на 2-3 дюйма (5,08-7,62 см) ниже поверхности воды и полосу пленки с прикрепленным грузом устанавливают перпендикулярно поверхности воды. После погружения в воду запускают таймер и отмечают время, при котором груз падает, указывая на разрыв сварного шва пленки и/или на потерю ее целостности. За пленкой и весом наблюдают непрерывно в течение первых 15 минут, а затем проверяют, по меньшей мере, каждые 15 минут до суммарного времени испытания 180 мин. Определяют среднее значение для пяти образцов. Также записывают минимальные и максимальные значения на группы образцов.

Следующие примеры и сравнительные примеры приведены для пояснения изобретения.

Все приведенные ниже примеры композиций пленок, если не оговорено особо, получены с использованием оборудования и способа описанного в патенте США N 3456044 (Pahike), в котором представлен способ двойного пузыря соэкструзионного типа, а также в соответствии с приведенным выше подробным описанием. Если не оговорено особо, то проценты представляют собой весовые проценты.

Примеры 1-6. В примерах 1-3 получают три биаксиально вытянутых, дающих тепловую усадку многослойные пленки по изобретению. Слои каждой многослойной пленки соэкструдированы и биаксиально вытягивают в соответствии процессом рукавной ориентации соэкструзионного типа.

Примерами 1-3 представляют собой пятислойные пленки. Однако настоящее изобретение также предполагает шестислойные пленки и пленки с большим числом слоев. Многослойные пленки по изобретению могут включать дополнительные слои или полимеры для добавления в слои или модификации различных свойств получаемой пленки, таких как способность к тепловой сварке, межслойная адгезия, прилипание к поверхности пищевого продукта, способность давать усадку, усилие

усадки, несминаемость, устойчивость к прокалыванию, пригодность для нанесения надписей, жесткость, газо- и водозащитные свойства, устойчивость к истиранию и оптические свойства, такие как блеск, мутность, отсутствие линий, прожилок или гелевых образований. Эти слои могут быть получены любым приемлемым способом, включая соэкструзию, экструзионное нанесение покрытия и ламинирование.

Для Примеров 1-3 используют один экструдер для каждого слоя и пластифицируемые нагреванием смолы из каждого экструдера вводят в пятислойную головку соэкструдера спиральной формы, из которой смолы соэкструдированы при отношении толщин слоев первый/второй/третий/четвертый/пятый приблизительно 16:43:11:9:21.

В примерах 1-3 смолу или смесь смол для каждого слоя подают из загрузочной воронки в присоединенный одношнековый экструдер, где смола и/или смесь смол подвергаются тепловой пластификации и экструдированы через пятислойную головку соэкструдера спиральной формы в первичный рукав. Температура цилиндра экструдера для третьего (среднего) слоя составляет приблизительно 350-400°F (177-204°C); для первого (внутреннего) и второго (промежуточного) слоя температура составляет приблизительно 300 °F (149°C); для четвертого (промежуточного) слоя температура составляет приблизительно 340 °F (171°C) и для пятого (внешнего) слоя температура равна приблизительно 330-340 °F (166-171°C). Головка экструдера имеет кольцевое выходное отверстие с диаметром 3 дюйма и зазором 0,060 дюйма (7,62 x 0,152 см). Температурный профиль головки соэкструдера устанавливают приблизительно от 340°F до 410°F (171-210 °C). Экструдированный многослойный первичный рукав охлаждают путем опрыскивания холодной водопроводной водой (приблизительно 7-14°C).

Охлажденный первичный рукав разглаживают путем пропускания через пару прижимных валиков, скорость которых регулируется, чтобы сузить первичный рукав для установления окружности рукава или плоской ширины. В примерах 1-3 получают разглаженный рукав с плоской шириной 4 1/8 дюйма (10,5 см). Охлажденный разглаженный первичный рукав снова нагревают, биаксиально растягивают и охлаждают.

Охлажденную пленку разглаживают и биаксиально растянутую и биаксиально ориентированную пленку наматывают на барабан. Натяжение в направлении выработки машины (НВ) или соотношение ориентации составляет приблизительно от 3,7: 1 до 3,8: 1, а образование пузыря в поперечном направлении (ПпН) или соотношение ориентации составляет приблизительно от 2,8:1 до 2,9:1 для всех пленок. Температура вытягивания или температура ориентации ниже известной температуры плавления для каждого ориентируемого слоя и выше, чем температура перехода слоя в стеклообразное состояние. Температура вытягивания скорости нагрева и охлаждения пузыря и соотношения ориентации обычно подбирают



так, чтобы максимально повысить стабильность пузыря и пропускную способность, чтобы получить желаемое растягивание или ориентацию. Полученные пленки Примеров 1-3, имеющие средний калибр 2,5-2,7 (см, таблицу 2), являются биаксиально ориентированными и имеют прекрасный внешний вид.

Пленки Примеров 4 и 5 изготовлены с использованием облучения электронным лучом при 4 Мрад в соответствии с известным способом для получения поперечной сшивки после ориентации, особенно полимерного второго и четвертого клевого слоя и внешнего (пятого) полимерного слоя. Пленки примеров (4 и 5) также обработаны коронным разрядом для того, чтобы первый слой обладал способностью прилипать к белоксодержащим продуктам питания, таким как мясо. Такое "прилипание к мясу" имеет значение в тех случаях, когда в процессе кулинарной обработки или пастеризации в пакете необходимо удерживать мясные соки. Это называется предотвращением "выравнивания", при котором карманы жира или соков могут приводить к нежелательному внешнему виду, потере соков и потере веса. В других случаях (часто называемых "кулинарная обработка и сдирание") необходимо, чтобы пакет мог быть легко удален с продукта после его приготовления или пастеризации; в случае такого применения пленка не обрабатывается коронным разрядом и внутренний слой преимущественно не прилипает к заключенному в пакете продукту питания, например, к мясу. При таких вариантах использования рабочий может легко удалить пакет после обработки для проведения последующей обработки для повторной упаковки продукта для розничной продажи или для применения.

Во всех Примерах 1-3 первый слой (который представляет собой внутреннюю поверхность рукавной пленки) состоит из статистического сополимера пропилена и этилена, имеющего температуру плавления, определенную с помощью ДСК 133°C, плотность 0,895 г/см<sup>2</sup>, индекс расплава 5 град/мин, и который выпускается в промышленности под торговой маркой Eltex P KS 409 фирмой Solvay & Cie of Brussels (Бельгия). В примерах 1, 2 и 3 первый слой включает соответственно 100%, 90% и 80% вес. статистического сополимера этилена и пропилена и 0%, 10% и 20% вес. клея на основе ЛПЭНП. Клей на основе ЛПЭНП представляет собой экструдированную связывающую слой смолу на основе модифицированного каучуком, модифицированного ангидридом линейного полиэтилена низкой плотности, имеющую следующие свойства: плотность 0,912 г/см<sup>3</sup>, индекс расплава 1,5 град/мин, теплостойкость по Вика 98°C, температура плавления приблизительно 125°C; он продается под торговой маркой Plexar PX380 фирмой Quantum Chemical Corporation (Cincinnati, Ohio, США).

Пятый слой Примеров 1-3 (который представляет собой внешнюю поверхность рукава пленки) содержит этилен-альфа-олефиновый сополимер очень низкой плотности, который продается фирмой Dow Chemical Company (Midland, Michigan,

США) под торговой маркой Attane XU 61509.32, который представляет собой сополимер этилена и октена-1, имеющий индекс расплава приблизительно 0,5 град/мин и плотность приблизительно 0,912 г/см<sup>3</sup> с теплостойкостью по Вика 95°C и температурой плавления приблизительно 122 °C. Также в пятом слое присутствует сополимер этилена и винилацетата (ЭВА) в качестве компонента смеси смол. Такой ЭВА продается фирмой Exxon Chemical Company (Houston, Texas, США) под торговым названием Escorene LD 701.06 и имеет следующие свойства: содержащие винилацетата 10,5%; плотность 0,93 г/см<sup>3</sup>; индекс расплава 0,19 град/мин; температура плавления приблизительно 97°C. В Примерах 1, 2 и 3 составы пятого (внешнего слоя) идентичны и включают 70,6% этилен-альфа-олефинового сополимера, который смешан с 25% ЭВА-сополимера и 4,4% вес. технологической добавки, понижающей трение, которая продается под торговым названием Ampacet 100031 фирмой Ampacet Corp. (Tarrytown, New York, США).

В Примерах 1-3 второй и четвертый (промежуточные) слои представляют собой одинаковые смеси, которые состоят из 17,5% сополимера ЭВА, используемого в пятом слое, с 42,5% того же полиэтилена очень низкой плотности, который используется в пятом слое и 40% той же экструдированной связывающей клеевой смолы на основе модифицированного каучуком, модифицированного ангидридом линейного полиэтилена низкой плотности (Plexar<sup>®</sup> PX380), которая использовалась в первом слое. Второй и четвертый слои каждого Примера 1-3 по существу идентичны, за исключением того, что четвертые слои примеров 1-3 тоньше соответствующих вторых слоев.

В Примерах 1-3 каждый центральный слой состоит из смеси омыленного этиленвинилацетатного сополимера (ЭВОН) с нейлоном в соотношении 90:10 (вес. %). Первичную смесь получают при смешении 90% ЭВОН с 10% нейлона. Эту первичную смесь затем добавляют в загрузочную воронку экструдера для экструзии в виде центрального слоя. ЭВОН является коммерческим сополимером, продаваемым фирмой Eval Company of America (Lisle, Illinois, США) под торговой маркой EVAL E105A, и имеет следующие свойства, содержащие этилена 44 вес.%, индекс расплава 5,5 град/мин, плотность 1,14 г/см<sup>3</sup> и температура плавления 165 °C. Нейлон является коммерческим сополимером нейлон 6/66, который продается фирмой Allied Chemical Company под торговой маркой CAPRON XTRAFORM 1539F и имеет следующие свойства: содержание нейлона-685% мол. и нейлон-6615% мол. с температурой плавления, определенной с помощью ДСК, приблизительно 195°C и плотностью 1,13 г/см<sup>3</sup>.

Сравнительный Пример 6 не является примером изобретения, а представляет собой пример промышленно выпускаемой пленки-аналога, которая используется для упаковки ветчины, приготовленной в пленке. Пленка Сравнительного Примера 6, как полагают, является шестислойной пленкой

следующего строения: С<sub>3</sub>-альфа-олефиновый сополимер/ЭВА/Клей/ЭВОН (44% мол. этилена)/Клей/Эва. Пленки всех примеров, в том числе и сравнительного примера, дают тепловую усадку при 90°C. Пленка Примера 6, как полагают, имеет следующие толщины композиции и слоев: приблизительно 0,5 мил (12,7 мкм) для первого (С<sub>3</sub>-сополимер) слоя; 0,6 мил (15,24 мкм) для объединенных второго (ЭВА) слоя и третьего (клеевого) слоя; 0,2 мил (5,08 мкм) для четвертого (ЭВОН) слоя; и 1,2 мил (30,48 мкм) для объединенных пятого (клеевого) слоя и шестого (ЭВА) слоя.

Рецептуры слоев Примеров 1-5 представлены в Таблице 1. Физические свойства пленок Примеров 1-6 измерены и представлены в Таблицах 2-4.

Результаты, представленные в Таблице 2, показывают, что пленки в соответствии с настоящим изобретением обладают хорошими физическими свойствами. Относительное удлинение при разрыве, предел прочности при растяжении, естественная усадка и усилие усадки пленок Примеров 1-5 рассматриваемого изобретения сравнимы в коммерческих пленках для упаковки пищевых продуктов, подвергнутых обработке в пленке, примером которых служит сравнительный Пример 6. Хотя пленка сравнительного Примера 6 имеет несколько более хорошие значения естественной усадки, чем пленки Примеров 1-5, все заявляемые пленки имеют значения естественной усадки от приемлемых до прекрасных для многих вариантов применения, включая упаковку продуктов питания. Относительное удлинение при разрыве и предел прочности при растяжении пленок Примеров 4 и 5 обычно соответствуют хорошим или лучшим значениям по сравнению с этими характеристиками пленки сравнительного Примера 6. Для упаковки изделий указанные значения относительного удлинения при разрыве для пленок настоящего изобретения соответствуют очень хорошей растяжимости, которая подходит, чтобы соответствовать любому натяжению, которое встречается при обычных условиях упаковки и обработки.

Значения усадки, полученные в Примерах 1-5, являются хорошими для пленок, содержащих ЭВОН. Значения усадки в поперечном направлении во всех случаях выше 30% при 90°C, а усадка при более низкой температуре (при 74°C) равна значению усадки при 74°C пленки сравнительного Примера 6. В соответствии с настоящим изобретением можно производить пленки даже с более высокими значениями усадки в обоих направлениях при температуре испытания. Следовательно, заявляемые пленки могут иметь необходимые высокие значения усадки, которые могут составлять более 20% в любой или в обоих направлениях при 90°C и может быть выше 30%. Высокая усадка, особенно при 90°C или ниже, выгодна при упаковке изделий для обеспечения плотного контакта между пленкой и поверхностью заключенного в ней изделия, что предупреждает или уменьшает повреждение, которое возникает вследствие контакта с кислородом или при перемещении изделий внутри упаковки. Дополнительное

преимущество состоит в том, что хорошая усадка может быть получена при более низкой температуре, следовательно, с использованием процесса усадки, в котором требуются меньшие энергетические затраты.

Кроме того, усилия усадки в случае пленок Примеров 1-5, и в особенности остаточные усилия усадки находятся на уровне, который необходим для удержания пленки в плотном контакте с заключенным в ней изделием не только в процессе обработки после упаковки, например, в процессе пастеризации, но также при комнатной температуре. Остаточное усилие усадки при комнатной температуре важно, например, когда упаковка может быть открыта с одного конца и изделие будет подвергаться вредному воздействию окружающей среды. Пленки и пакеты, имеющие высокое остаточное усилие усадки, например, такое остаточное усилие усадки, которое получено для пленок Примеров 1-5 настоящего изобретения, имеют сплошной плотный контакт между пленкой и изделием даже после вскрытия упаковки. Измеренные значения в Примерах 1-5 указывают, что пленка будет сохранять плотный контакт с заключенным в ней изделием и продолжать выполнять свои защитные функции.

При рассмотрении данных, представленных в Таблице 3, можно заметить, что заявляемые пленки Примеров 4 и 5 имеют более низкие значения модуля, что указывает на более мягкую пленку, все еще имеющую более высокое значение предела прочности при растяжении в сравнении с испытанной коммерческой сравнительной пленкой и аналогичное значение устойчивости к прокалыванию. Кислородозащитные свойства всех испытанных пленок являются прекрасными для использования всех случаях, когда требуется низкая кислородная проницаемость (высокие защитные характеристики). Оптические свойства пленок Примеров 1-5 показывают, что заявляемые пленки Примеров 1 и 4, которые включают несмесевой первый слой, состоящий по существу из сополимера пропилена, имеют более низкую мутность и более высокий блеск в сравнении со смесевыми структурами Примеров 2, 3 и 5. Пленка сравнительного Примера 6 также, как полагают, имеет несмесевой первый слой, однако, она намного более мутная и менее блестящая, чем заявляемые пленки, так же имеющие несмесевой первый слой.

При рассмотрении данных, представленных в Таблице 4, можно заметить, что образцы пленок примеров 4 и 5 обработаны коронным разрядом, тогда как образцы пленок Примеров 1-3 не подвергались такой обработке. Различия в поверхностной энергии или в поверхностном натяжении при смачивании выражены в дин/см. Значения поверхностной энергии, полученные для пленок Примеров 1 и 3, указывают на пленки, которые подходят для применения при "обработке с последующим сдиранием", или на пленки, предназначенные для применения в тех случаях, когда прилипание к мясу не требуется или не является желаемым свойством. Значение поверхностной энергии для пленки сравнительного Примера 6 дает основание полагать, что эта пленка была подвергнута

обработке коронным разрядом. Интервал для импульсной сварки поперечно сшитых при облучении пленок Примеров 4 и 5 достаточно широк для использования для сварки промышленного сварного оборудования, включая сварные машины для прутковой и импульсной сварки.

Данные для деформации сварного шва до разрушения и прочности шва указывают на пленку, имеющую прочный шов и более высокую устойчивость к расслоению в сравнении с пленкой сравнительного Примера. Первая группа данных по прочности швов показывает, что импульсные сварные швы заявляемых пленок могут быть получены в интервале напряжений от 40 до 49 вольт, и их прочность неожиданно выше при повышенных температурах, чем для пленки-аналога сравнительного Примера 6. Вторая группа данных по прочности швов представляет собой результаты оценки прутковых сварных швов, полученных при температуре 500°F (260°C) и времени задержки 0,5 сек относительно заводского шва на коммерчески доступном пакете из пленки сравнительного Примера 6. И в этом случае заявляемые пленки обладают неожиданно более высокой прочностью сварного шва.

Неожиданно испытание на деформацию сварного шва до разрушения выявило значительное превосходство прутковых сварных швов пленок настоящего изобретения по сравнению с заводским швом пленки сравнительного Примера при температуре 165°F (74°C), которая обычно используется при приготовлении продукта в пленке. Неожиданно высокая прочность сварного шва, особенно при температурах и условиях, моделирующих условия приготовления в пленке, как полагают, обусловлена особым заявляемым сочетанием состава и структуры, которое используется в многослойной пленке.

Из пленок Примеров 4 и 5 изготавливают пакеты для обработки и упаковки пищевого продукта, который подвергается обработке в пленке. Эти пакеты и пакеты из пленки сравнительного Примера 6 заполняют измельченным мясом и готовят при 165 °F (74 °C) на пару в течение 8 часов с последующим охлаждением в течение ночи. Для всех пленок определяют прилипание к мясу, контроль чистоты, устойчивость к расслоению и прочность сварного шва. Пленки Примеров 4 и 5 имеют такие же или более хорошие, чем пленка сравнительного Примера 6, характеристики и обладают хорошим контролем чистоты, высокой устойчивостью к расслоению, хорошей прилипаемостью к мясу и хорошей прочностью сварного шва. Ни одна из излученных пленок Примеров 4 и 5 не расслаивается в процессе термической обработки или после удаления пленки с приготовленного в ней продукта. Ни для одной из пленок Примеров 4 и 5 не наблюдается разрушения сварного шва за 8-часовой период приготовления фарша и после охлаждения в течение ночи. Для дополнительной оценки прочности сварных швов пакеты Примеров 4 и 5 подвергают более жесткой процедуре приготовления фарша и обрабатывают при температуре

180 °F (82°C) в течение 8 часов на пару. Разрешения сварного шва не обнаружено ни у одного из этих пакетов.

Примеры 7-10. Пятислойную рукавную пленку, которая обозначена как Пример 7, получают в соответствии со способом биаксиальной ориентации растягиванием. Этот способ аналогичен способу, описанному выше при изготовлении пленок Примеров 1-3, за исключением перечисленных ниже изменений. Пленка Примера 8 представляет собой пленку Примера 7, которая подвергнута облучению электронным лучом при 4 Мрад. Пример 9 представляет собой облученную пленку Примера 8, которая также подвергнута обработке коронным разрядом. Пример 10 представляет собой сравнительный пример (не по изобретению), который подробнее охарактеризован ниже.

Эти Примеры иллюстрируют влияние на некоторые свойства облучения и обработки коронным разрядом, то есть соответственно на поперечную сшивку и поверхностную обработку (введение полярных групп) пленки. Также показано влияние центрального слоя, который содержит по существу ЭВОН, и использование поддающегося тепловой сварке слоя, в котором применяется более высокоплавкий сополимер пропилена. Во всех Примерах, описанных ниже, используется центральный слой, состоящий на 100 вес.% из ЭВОН (EVAL E105A), который содержит 44% этилена.

Каждая пленка Примеров 7-9 имеет внутренний слой, поддающийся тепловой сварке, который включает 100% вес. сополимера пропилена и этилена и который продается фирмой FINA Oil and Chemical Company (Dallas, Texas, США) под торговым названием FINA 7371. Этот C<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-сополимер имеет температуру плавления приблизительно 143°C (измерена с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК) и индекс расплава 3,5 град/мин (при 230°C C/2, 16 кг). Эта смола имеет плотность (ρ) 0,9 г/см<sup>3</sup>.

Температура цилиндра экструдера для третьего (центрального) слоя составляет приблизительно 355-365°F (179-185°C); для первого (внутреннего) слоя и четвертого (промежуточного) слоя - приблизительно 350-375°F (177-191°C); для второго (промежуточного) слоя - приблизительно 320 °F (160°C) и для пятого (внешнего) слоя - приблизительно 340°F (171°C). Температурный профиль соэкструзионной головки устанавливают приблизительно от 350 до 365°F (177-185°C).

В пленках Примеров 7-9 второй и четвертый (промежуточные) слои являются одинаковыми смесями, содержащими 17% того же сополимера ЭВА с 53% того же полиэтилена очень низкой плотности, который использовался в Примере 1, и 30% связывающий слой клеевой смолы на основе экструдированного модифицированного ангидридом линейного полиэтилена низкой плотности (Plexar<sup>®</sup> PX360), которая имеет индекс расплава 2 град/мин, плотность 0,925 г/см<sup>3</sup> и температуру плавления приблизительно 125 °C.

Пятый слой пленок Примеров 7-9 (который является внутренней поверхностью рукава)

содержит 73,1% вес. этилен-альфа-олефинового сополимера очень низкой плотности, который продается фирмой Dow Chemical Company (Midland, Michigan, США) под торговой маркой Attane XU 61509632 и который представляет собой сополимер этилена и октена-1, имеющий индекс расплава приблизительно 0,5 град/мин и плотность приблизительно 0,912 г/см<sup>3</sup> с теплостойкостью по Вика 95°C и температурой плавления приблизительно 122 °C. Также в пятый слой добавляют 22,5% вес. ЭВА (LD 701.06) и 4,4% вес. фторэластомерной технологической добавки, понижающей трение, которые описаны в Примере 1.

Как и в Примерах 1-5, первый (внутренний) слой и пятый (внешний) слой соединены с противоположными сторонами третьего (центрального) слоя (который содержит ЭВОН) с помощью второго и четвертого (промежуточных) слоев, которые частично действуют как клеевые слои.

Центральный слой из ЭВОН контролирует проницаемость пленки по отношению к газам, таким как кислород.

Заявляемые пленки Примеров 7-9 имеют пятислойную структуру, которая, если обозначить слой, содержащий смолу Plexar как Клеевой слой (Клей), может быть в общем виде представлена следующим образом: 100% C<sub>3</sub>C<sub>8</sub>/Клей/100% ЭВОН/Клей/73,1% ЭВА:22,5% ПЭОНП:4,4% технол. добавка. Слой 100%-C<sub>3</sub>C<sub>8</sub> представляет собой внутренний слой рукавной пленки. Эта пленка имеет относительную толщину по слоям (от 1-го до 5-го слоя) 8,3%/63,7%/8,4%/3%/16/6%. (объединенные 4-й и 5-й слои составляют 19,6%, при этом, как считают, 4-й слой составляет приблизительно 3%).

В пленке Примера 10 слои и их состав идентичны пленке Примера 7, за исключением того, что имеющий более высокий индекс расплава - альфа-олефиновой ПЭОНП заменен на ПЭОНП с индексом расплава 0,5 (XU61509,32). Компоненты описаны более подробно выше при рассмотрении Примеров 1-3 и 7. ПЭОНП (XU 61520,01), используемый в первом, втором и четвертом слоях Примера 10, представляет собой сополимер этилена и октена-1, который имеет плотность 0,912 г/см<sup>3</sup>, индекс расплава 1,0 град/мин и температуру плавления 123°C. Он продается фирмой Dow Chemical Company под торговой маркой ATTANE XU 61520,01. Пленка Примера 10 экструдирована очень плохо и не может быть получена в виде рукавной пленки. Отсутствие в рецептуре, по меньшей мере, 10% сополимера этилена и, по меньшей мере, одного C<sub>4</sub>C<sub>8</sub>-альфа-олефина, имеющего индекс расплава менее 1,0 град/мин и плотность 0,900 до 0,915 г/см<sup>3</sup> приводит к нестабильному первичному рукаву, который отличается плохой пространственной стабильностью и низкой прочностью расплава, который оказывается недостаточной, чтобы изготовить биаксиально растянутую рукавную пленку. Изготовление пленки оказалось невозможным и поэтому результаты отсутствуют.

Определены различные свойства пленок Примеров 7-9 и полученные данные представлены ниже в Таблицах 5 и 6.

Из данных, приведенных в Таблицах 5 и 6,

видно, что полученные пленки обладают хорошими физическими свойствами. Получены прочные пленки, хорошо защищающие от кислорода и имеющие прекрасные оптические свойства. Они имеют очень низкую мутность и высокий блеск. Значения поверхностной энергии отражают тот факт, что пленка Примера 9 обработана коронным разрядом с целью создания поверхности, способной хорошо прилипать к мясу. Интервал импульсной сварки особенно высок и выходит за испытанные пределы: это, как полагают, обусловлено сочетанием сварки через относительно толстую (более 2,6 мил (66 мкм) пленку наряду с использованием высокоплавого сополимера пропилена при получении первого (свариваемого) слоя. Получены хорошие значения усадки как при 90°C, так и при 74°C с хорошим усилием усадки как при повышенной, так и при комнатной температурах.

На пленках Примеров 8 и 9 получены прутковые сварные швы, которые неожиданно имеют высокую прочность при широком интервале повышенных температур.

Примеры. 11-16. Пятислойные рукавные пленки, обозначаемые здесь как Примеры 11, 12 и 14-16, изготовлены с помощью способа биаксиальной ориентации растягиванием. Этот способ в общем случае аналогичен способу, который описан выше при рассмотрении получения пленок Примеров 1-3, за исключением изменений, названных ниже. Составы слоев пленок этих примеров приведены в Таблице 7. Смолы, используемые в этих Примерах, являются теми же смолами, которые использовались в Примерах 1-3, за исключением того, что второй, четвертый и пятый слои всех пленок включают смолу, обозначенную в Таблице 7 как "Пластомер".

Эта пластомерная смола представляет собой сополимер этилена и, по меньшей мере, одного C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-альфа-олефина, имеющего плотность менее 0,900 г/см<sup>3</sup> и температуру плавления менее 85 °C. В частности, используемая пластомерная смола является выпускаемым в промышленности сополимером, преимущественно сополимером этилена с бутеном-1, имеет плотность приблизительно 0,885 г/см<sup>3</sup>, индекс расплава 0,5 град/мин и температуру плавления 68 °C и продается под торговой маркой Tafmer A0585X фирмой Mitsui Petrochemical Industries, Ltd (Tokyo, Япония). Примеры 11 и 12 представляют собой одинаково полученные пленки, которые обработаны с получением незначительно отличающихся значений плоской ширины. Обе пленки подвергнуты облучению электронным лучом при приблизительно 4 Мрад и ни одна из пленок не обрабатывалась коронным разрядом. Пленки Примеров 14-16 облучались соответственно при 4 Мрад, 5 Мрад и 6 Мрад. Все пленки Примеров 14-16 подвергнуты обработке коронным разрядом. Пример 13 представляет собой сравнительный Пример (и не является примером настоящего изобретения), который подробнее описан ниже.

В этих Примерах показано влияние добавления к пленке необязательного пластомерного компонента, а также влияние на некоторые свойства облучения и

обработки коронным разрядом, то есть соответственно поперечную сшивку и поверхностную обработку (включение полярных групп) пленки. Также проиллюстрировано использование центрального слоя, который состоит по существу из ЭВОН, и применение свариваемого слоя, содержащего предпочтительно низкоплавкий пропиленовый сополимер. Во всех Примерах, приведенных ниже, центральный слой состоит на 100% из ЭВОН с содержанием этилена 44 (мол.%).

Как и в Примерах 1-5, первый (внутренний слой) и пятый (внешний слой) присоединены к противоположным сторонам третьего (центрального) слоя (который состоит из ЭВОН) с помощью второго и четвертого (промежуточных) слоев, которые частично выполняют функцию клеевых слоев.

Центральный слой из ЭВОН контролирует проницаемость пленки для газов, например для кислорода.

Каждая из заявляемых пленок Примеров 11, 12 и 14-16 имеет пятислойную структуру со слоем, состоящим на 100% из сополимера  $C_3C_2$ , который является внутренним слоем рукавной пленки. Эти пленки имеют относительную толщину по слоям (от 1-го до 5-го слоя) 11,8%/43,1%/7,3%/3%/34,8% (объединенные 4-ый и 5-ый слои составляют 37,8%, при этом, как считают, 4-ый слой составляет приблизительно 3%).

Пример 13 представляет собой сравнительный Пример пленки-аналога, которая выпускается в промышленности и которая, как полагают, имеет шестислойную структуру и описана выше для сравнительного Примера 6, за исключением того, что пленка сравнительного Примера 13 не подвергалась обработке коронным разрядом.

Измерены различные свойства пленок Примеров 11-16 и полученные результаты представлены ниже в Таблицах 8, 9 и 10.

Как видно из данных, представленных в Таблицах 8, 9 и 10, пленки Примеров 11, 12 и 14-16 обладают очень хорошими физическими свойствами, обычно хорошими или более хорошими, чем эти свойства пленки сравнительного Примера 13. Сравнительная пленка имеет несколько более высокое значение усадки, но усадка всех остальных пленок вполне приемлема для промышленного применения. По сравнению с пленкой сравнительного Примера все заявленные пленки неожиданно имеют существенно более высокое сопротивление раздиру и более хороший внешний вид, включая более низкую мутность, более высокий блеск, а также обладают более высоким сопротивлением к прокалыванию в горячей воде. Все пленки обладают приемлемыми кислородозащитными свойствами. Значения поверхностной энергии показывают, что пленки Примеров 14-16 обладают приемлемой прилипаемостью к мясу и что пленка сравнительного Примера 13 не была обработана коронным разрядом. Пленка сравнительного Примера 13 и не обработанные коронным разрядом пленки Примеров 11 и 12 подходят для использования в тех случаях, когда не требуется прилипания к продукту, например, в процессах обработки продукта с

последующим удалением пленки. Пленки Примеров 14-16 имеют одинаковую плоскую ширину приблизительно 240 мм.

Определен интервал значений для импульсной сварки заявляемых пленок Примеров 14-16 и установлено, что он имеет необходимые границы и достаточен для промышленных операций тепловой сварки. Для пленок Примеров 14-16 также измерено максимальное напряжение для импульсных сварных швов с использованием односекундной задержки. Полученные результаты показывают, что более высокие уровни облучения повышают устойчивость к прогоранию заявляемых пленок. Для сравнения измерено максимальное напряжение импульсной сварки при времени задержки 1 сек для пленки сравнительного примера 6, которое составляет 39 вольт.

Прочность сварного шва, полученного для заявляемых пленок Примеров 11 и 12 путем прутковой сварки при 500°F (260°C) при времени задержки 0,5 сек, неожиданно превосходит прочность заводских сварных швов коммерческих пленок сравнительного Примера 13. Кроме того, прочности сварных швов, полученных импульсной сваркой, пленок Примеров 14-16, неожиданно выше прочности сварных швов для шестислойной пленки Примера 6.

Примеры 17-23. Пятислойные рукавные пленки, обозначаемые здесь как Примеры 17-22, получают путем биаксиальной ориентации растягиванием. Этот способ аналогичен способу, описанному выше при рассмотрении получения пленок Примеров 1-3. Составы слоев пленок 17-22 приведены в Таблице 11.

В Примерах 17-19 смолы, используемые в слоях 2-5, идентичны смолам, используемым в Примерах 1-3, за исключением того, что второй, четвертый и пятый слои включают смолу, обозначенную в Таблице 11 как "Пластомер". Пластомерная смола, используемая в этой группе Примеров, представляет собой сополимер этилена и, по меньшей мере, одного  $C_3C_8$ -альфа-олефина с плотностью менее 0,900 г/см<sup>3</sup> и температурой плавления менее 85 °C. В частности, используемая пластомерная смола промышленным сополимером преимущественно этилена с небольшим количеством бутена-1. Пластомерный сополимер имеет плотность приблизительно 0,888 г/см<sup>3</sup>, индекс расплава 0,8 град/мин и температуру плавления 68 °C. Пластомер, как полагают, имеет узкое распределение по молекулярным весам  $M_w/M_n$ , равное приблизительно 2, и продается фирмой Exxon Chemical Company (Houston, Texas, США) под торговой маркой Exact 9036. Примеры 17-19 представляют собой пленки, изготовленные одним и тем же способом, имеющие одинаковый состав и структуру, за исключением того, что состав первого слоя меняется.

В Примере 17 первый слой (внутренний поверхностный слой рукава) изготовлен из 100 вес.% терполимера пропилена. Этот  $C_3C_2C_4$ -терполимер является продукцией фирмы Sumitomo Chemical Company, Ltd. (Токуо, Япония), продается под торговой маркой Excellen WS 709N и имеет невысокое содержание этилена (1,5%) о и бутена-1

(14,7%), индекс расплава 8 град/мин (при 230 °C/2,16 кг) и температуру плавления приблизительно 133-134°C.

В Примере 18 получают пленку, аналогичную пленке Примера 17, за исключением того, что первый слой заменяют на слой из  $C_3C_4$ -биполимер, имеющего индекс расплава 6,5 град/мин (при 230°C 2,16 кг) и температуру плавления приблизительно 131 °C с содержанием бутена-1 14 вес.%. Этот сополимер представляет собой продукт, выпускаемый фирмой Shell Oil Company (Atlanta, Georgia, США) под торговой маркой CEFOR SRD4-141.

В Примере 19 первый слой пленки Примера 18 модифицируют за счет смешения 70% указанного  $C_3C_4$ -полимера с 30% клея на основе модифицированного ангидридом ЛПЭНП, имеющего индекс расплава 2 град/мин, плотность 0,925 г/см<sup>3</sup>, температуру плавления приблизительно 125 °C и выпускаемого фирмой Quantum Chemical Company (Cincinnati, Ohio, США) под торговой маркой Plexar PX 360.

Каждую пленку Примеров 17-19 облучают при 4 Мрад, а поверхность первого слоя обрабатывают коронным разрядом. Пленки примеров 20 и 21 представляют собой сравнительные Примеры (не являются пленками настоящего изобретения), которые более подробно описаны ниже.

В Примерах 17-23 представлены варианты составов первого и второго слоя, а также влияние добавления к пленке необязательного пластиomerного компонента. Также оценивается влияние на некоторые свойства облучения и коронного разряда, то есть соответственно поперечной сшивки и обработки поверхности (введение полярных групп) пленки. Также в Примерах 17-19 рассмотрено использование центрального слоя, который состоит по существу из смеси ЭВОН и сополимера нейлон 6/66 и использование поддающего сварке слоя, содержащего предпочтительно низкоплавкий сополимер пропилена.

В каждой пленке Примеров 17-19 и 22-23 используется центральный слой из ЭВОН, имеющий содержание этилена 44% мол., индекс расплава 5,5 град/мин и температуру плавления приблизительно 165 °C. Этот ЭВОН-сополимер является коммерческим продуктом фирмы Eval Company of America (Lisle, Illinois, США) с торговым названием EVALCA E 105A. В каждой пленке Примеров 20-21 используется центральный слой из ЭВОН, который имеет содержание этилена 44% мол., индекс расплава 1,6 град/мин и температуру плавления приблизительно 165 °C. Этот ЭВОН-сополимер является коммерческим продуктом фирмы Eval Company of America (Lisle, Illinois, США) с торговым названием EVALCA E 151B.

В каждом из Примеров 20 и 21 используются один и тот же  $C_3C_2$ -сополимер в первом слое и один и те же ПЭОНП, ЭВА и технологическая добавка в пятом слое; также во втором и четвертом слоях используется тот же клей, который описан в Примерах 1-3. Во втором и четвертом слоях Примеров 20 и 21 используются различные ЭВА-смолы. Во втором и четвертом слоях Примера 20 используется 60% ЭВА-сополимера (ЭВА А), имеющего содержание винилацетата (ВА)

6,1% плотность 0,928 г/см, индекс расплава 0,3 град/мин и температуру плавления 102 °C, в сочетании с 40% клея. Этот сополимер ЭВА А является коммерческим продуктом фирмы EXXON с торговым названием ESCORENE LD317,09. Второй и четвертый слои Примера 21 содержат 55% ЭВА А в сочетании с 15% того же LD701 ЭВА (ЭВА В), который используется в пятом слое, и 30% клея.

Как и в примерах 1-5 первый (внутренний) слой и пятый (внешний) слой приклеены к противоположным сторонам третьего (центрального) слоя (который состоит из ЭВОН) с помощью второго и четвертого (промежуточных) слоев, которые частично выполняют функцию клеевых слоев.

Центральный слой из ЭВОН контролирует проницаемость пленки для газов, в частности для кислорода.

Каждая из заявленных пленок Примеров 17-22 имеет пятислойную структуру со слоем, содержащим сополимер пропилена, который является внутренним слоем рукавной пленки. Эти пленки биаксиально растянуты до соотношения ориентации (вытягивания) в направлении выработки машины (НВ) 3 1/2:1 и до радиального соотношения ориентации (или в поперечном направлении, ППН) приблизительно 3:1. Относительная толщина по слоям (от 1-го до 5-го слоя) экструдированной первичной и любой конечной пленки Примеров 17-19, как полагают, составляет 14,1%/49,7%/9,6%/7,2%/19,4%. Относительная толщина по слоям (от 1-го до 5-го слоя) экструдированной первичной и любой конечной пленки Примеров 20-23, как полагают, составляет 12,8%/51,3%/6,4%/3%/26,6%.

Примеры 20, 21 представляют собой сравнительные примеры пятислойной структуры, которые биаксиально растянуты, как описано выше в Примерах 17-19, и имеют состав, представленный в Таблице 11. Пример 22 представляет собой пример заявляемой пленки, которая аналогична Примеру 14, за исключением того, что ее не облучали и не обрабатывали коронным разрядом. Пример 23 представляет собой сравнительный Пример (не являющийся примером настоящего изобретения), в котором состав идентичен составу Примера 22, за исключением того, что первый слой модифицирован путем замещения сополимера пропилена Примера 22 на 100% вес. гомополимера полипропилена (ПП) (Escorene PP 4092, Exxon Chemical Co.). ПП имеет плотность приблизительно 0,90 г/см<sup>3</sup> и индекс расплава (условия L) 2,3 град/мин.

При сравнении примеров установлено, что заявляемая пленка Примера 22 экструдировается и обрабатывается очень хорошо с образованием стабильного ориентированного увеличенного в объеме пузыря и биаксиально растянутой пленки с хорошим внешним видом. Пленка, полученная в Примере 22, имеет средний калибр 2,11 мил (53,6 мкм), плоскую ширину 15 7/8 дюйма (40 см) и величину усадки в МН и ППН при 90°C соответственно 30 и 39%. Попытки переработать рецептуру Примера 23 в биаксиально растянутую пленку оказались неудачными. Слой из гомополимера

пропилена оказался слишком жестким. Хотя первичный рукав экструдировался хорошо, попытки биаксиальной ориентации при растяжении первичного рукава сопровождались разрывом растянутого пузыря при замене первого слоя композиции на гомополимер пропилена. Последующие попытки получить стабильный растянутый пузырь из первичного рукава на основе испытуемой рецептуры были неудачны вследствие разрыва увеличенного в объеме пузыря при вдувании воздуха. Это иллюстрирует неприемлемость и нежелательность использования полипропиленового гомополимера в качестве основного или единственного компонента слоя пленки, в особенности первого слоя.

Определены различные свойства пленок Примеров 17-22 и полученные данные представлены в Таблицах 12-14.

Из данных, представленных в Таблицах 11-14 видно, что полученные пленки Примеров 17-19 обладают полезными свойствами для упаковки изделий. Эти примеры показывают не только то, что в первом слое могут быть использованы биполимеры и термополимеры, но также то, что центральный слой может быть модифицирован введением полимера нейлона, такого как сополимер нейлон 6/66. Полимеры пропилена, которые могут быть использованы в настоящем изобретении, содержат по меньшей мере 60% пропилена, полученного полимеризацией с различными количествами одного или нескольких альфа-олефиновых сомономеров. Предпочтительно температура плавления такого полимера на основе пропилена составляет менее 140°C.

Также можно заметить, что при добавлении клея к первому слою Примера 19 получают пленку с приемлемыми свойствами, но оптические свойствами и сопротивление раздору не являются такими хорошими, как в случае пленок Полимеров 17 и 18. Пленки сравнительных Примеров 20 и 21 отличаются худшим пределом прочности импульсного сварного шва, что видно при сравнении с данными для образцов 4-6 и 14-16. Меньший предел прочности импульсного шва, как полагают, обусловлен отсутствием во втором и в четвертом слоях по меньшей мере 10% сополимера этилена с по меньшей мере одним C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-альфа-олефином, который имеет плотность от 0,900 г/см<sup>3</sup> до менее 0,915 г/см<sup>3</sup>, индекс расплава менее 1,0 град/мин и температуру плавления по меньшей мере 90°C.

В пленках, пакетах и упаковках по изобретению могут быть использованы сочетания характеристик, которые описаны в одном или в нескольких пунктах, включая зависимые пункты, которые вытекают из представленного описания, и, не являясь взаимно исключающими, характеристики и ограничения каждого пункта могут быть объединены с характеристиками и ограничениями любого другого пункта, чтобы дополнительно описать изобретение.

Приведенные выше примеры служат для пояснения изобретения и его преимуществ и их не следует рассматривать в качестве ограничивающих примеров, так как дополнительные модификации изобретения будут очевидны для квалифицированного в

данной области специалиста после изучения описания. Все такие модификации охватываются формулой изобретения.

### Формула изобретения:

1. Многослойная упаковочная пленка, имеющая по меньшей мере пять слоев, а именно: центральный, третий по счету слой, содержащий по меньшей мере 80 вес.% сополимера EVON, имеющего содержание этилена по меньшей мере 38 мол.%, два внешних слоя, первый и пятый соответственно, содержащие сополимер альфа-олефинов, причем в первом слое по меньшей мере один из альфа-олефинов является пропиленом, и по меньшей мере два промежуточных слоя, второй и четвертый, которые служат для прилипания внешних слоев к центральному слою, отличающаяся тем, что указанный первый внешний слой содержит по меньшей мере 50 вес.% сополимера альфа-олефинов, который содержит по меньшей мере 60 вес.% пропилена и по меньшей мере один альфа-олефин, выбранный из группы, состоящей из этилена, бутилена-1, метилпентена-1, гексена-1, октена-1 и их смесей, другой внешний слой, являющийся пятым по счету, содержит по меньшей мере 30% первого сополимера этилена с по меньшей мере одним C<sub>4</sub> - C<sub>8</sub>-альфа-олефином, причем указанный первый сополимер имеет плотность 0,900 - 0,915 г/см<sup>3</sup> и индекс расплава менее 1,0 град/мин, и по меньшей мере 10% второго сополимера этилена с 4 - 18% винилового эфира или алкилакрилата и, возможно, до 30% третьего сополимера этилена и по меньшей мере одного C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>-альфа-олефина, имеющего плотность менее 0,900 г/см<sup>3</sup> и температуру плавления менее 85°C, а промежуточные, второй и четвертый, слои каждый содержит по меньшей мере 10% первого сополимера этилена и по меньшей мере одного C<sub>4</sub> - C<sub>8</sub>-альфа-олефина, причем указанный сополимер имеет плотность 0,900 - 0,915 г/см<sup>3</sup> и индекс расплава менее 1,0 град/мин, по меньшей мере 10% второго сополимера этилена с 4 - 18% винилового эфира или алкилакрилата и по меньшей мере 10% модифицированного ангидридом третьего сополимера этилена с по меньшей мере одним альфа-олефином, виниловым эфиром или алкилакрилатом и, возможно, до 30% четвертого сополимера этилена и по меньшей мере одного C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>-альфа-олефина, имеющего плотность менее 0,900 г/см<sup>3</sup> и температуру плавления менее 85°C.

2. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что содержание пропилена в указанном сополимере первого слоя составляет по меньшей мере 80% из расчета на вес указанного сополимера.

3. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что содержание пропилена в указанном сополимере первого слоя составляет по меньшей мере 90% из расчета на вес указанного сополимера.

4. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что содержание пропилена в указанном сополимере первого слоя составляет по меньшей мере 95% из расчета на вес указанного сополимера.



5. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный первый слой содержит  $C_3$  -  $C_2$ -сополимер.

6. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный первый слой содержит по меньшей мере 75 вес.%  $C_3$  -  $C_2$ -сополимера.

7. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный первый слой содержит статический  $C_3$  -  $C_2$ -сополимер.

8. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный первый слой содержит статический  $C_3$  -  $C_2$ -сополимер, имеющий температуру плавления менее 140°C.

9. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный первый слой содержит  $C_3$  -  $C_2$ -сополимер, полученный полимеризацией по способу, в котором используется металлоценовой катализатор.

10. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный первый слой содержит, по существу,  $C_3$  -  $C_2$ -сополимер.

11. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что внешняя поверхность указанного первого слоя имеет поверхностную энергию по меньшей мере 29 дин/см.

12. Пленка по п.11, отличающаяся тем, что указанная поверхностная энергия указанного первого слоя составляет 35 - 38 дин/см.

13. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный первый сополимер второго, четвертого и пятого указанных слоев содержит этилен-альфа-олефиновый сополимер, имеющий по меньшей мере 80% полимерных звеньев, полученных из этилена.

14. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный первый сополимер указанных второго и четвертого слоев составляет 10 - 70% указанного слоя.

15. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный второй сополимер указанных второго и четвертого слоев составляет 10 - 40% указанных соответственно второго и четвертого слоев.

16. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный третий сополимер указанных второго и четвертого слоев составляет 10 - 60% каждого из указанных слоев.

17. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный четвертый сополимер указанных второго и четвертого слоев составляет по меньшей мере 10% каждого из указанных слоев.

18. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что толщина указанного второго слоя указанной пленки составляет 25 - 70% от толщины указанной многослойной пленки.

19. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный второй слой указанной пленки дополнительно содержит сополимер пропилена и по меньшей мере одного альфа-олефина, выбираемого из группы, включающей этилен, бутен-1, метилпентен-1, гексен-1, октен-1 и их смеси, имеющий содержание пропилена по меньшей мере 60 вес.%.

20. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный третий слой указанной пленки составляет 3 - 13% от общей толщины пленки.

21. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что EVON-сополимер имеет температуру плавления приблизительно 175°C или ниже.

22. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что EVON-сополимер имеет температуру

плавления приблизительно 165°C или ниже.

23. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный третий слой состоит, по существу, из EVON.

24. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный третий слой содержит по меньшей мере 10 вес.% сополимера нейлон 6/66.

25. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный третий сополимер указанного пятого слоя составляет по меньшей мере 10% указанного слоя.

26. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный EVON имеет содержание этилена по меньшей мере 44 мол.%.

27. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный третий слой состоит, по существу, из EVON и нейлона.

28. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный третий слой дополнительно содержит сополимер нейлон 6/66, имеющий температуру плавления приблизительно 195°C.

29. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что толщина указанного четвертого слоя указанной пленки составляет 1 - 35% от толщины указанной многослойной пленки.

30. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный пятый слой представляет собой внешний поверхностный слой.

31. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанный первый сополимер указанного пятого слоя составляет по меньшей мере 40 - 75%, а указанный второй сополимер составляет по меньшей мере 10 - 40% указанного слоя.

32. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она дает термоусадку при 90°C.

33. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет величину усадки по меньшей мере 20% при 90°C как в направлении выработки машины, так и в поперечном направлении.

34. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет величину усадки по меньшей мере 30% при 90°C по меньшей мере в одном направлении.

35. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет величину усадки по меньшей мере 10% при 74°C по меньшей мере в одном направлении.

36. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет величину усадки по меньшей мере 20% при 74°C по меньшей мере в одном направлении.

37. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что из указанной пленки получают пакет, причем указанный первый слой является поддающимся тепловой сварке внутренним поверхностным слоем указанного пакета, а указанный пятый слой является внешним поверхностным слоем указанного пакета.

38. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что по меньшей мере один из слоев дополнительно содержит полипропилен, сополимер пропилена и этилена, иономер, нейлон, полиэтилен, этиленвиниловый эфир, полиолефин, ЛПЭНП, ЛПЭСР, ПЭВР, эластомер, пластомер или их смеси из одного или нескольких компонентов.

39. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанная пленка имеет скорость пропускания кислорода менее 20 см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> за 24 ч при давлении 1 атмосфера, относительной влажности 0% и при температуре приблизительно 73°F (~23°C).



40. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она подвергнута облучению.

41. Пленка по п. 1, отличающаяся тем, что она подвергнута облучению приблизительно 2 - 8 Мрад.

42. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что указанная пятислойная пленка поперечно сшита.

43. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет величину мутности менее 12%.

44. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет блеск при 45° более 65 ед.Х.

45. Способ изготовления биаксиально вытянутой термоусаживающейся термосвариваемой устойчивой к расслоению многослойной кислородозащитной пленки, предусматривающий соэкструдирование в виде рукава вокруг объема воздуха слоев, пластифицированных расплавом смол с образованием первичного рукава, имеющего по меньшей мере пять, от первого до пятого, последовательно расположенных концентрических слоев в контакте друг с другом, которые включают центральный, третий по счету слой, содержащий по меньшей мере 80 вес.% сополимера EVON, имеющего содержание этилена по меньшей мере 38 мол.%, два внешних слоя, из которых один, первый по счету слой обращен внутрь первичного рукава, а другой внешний слой, являющийся пятым по счету, обращен наружу, причем оба внешних слоя содержат сополимер альфа-олефинов, по меньшей мере один из альфа-олефинов в первом внешнем слое является пропиленом, и по меньшей мере два промежуточных слоя, второй и четвертый, которые служат для прилипания внешних слоев к центральному слою, отличающийся тем, что указанный первый внешний слой содержит по меньшей мере 50 вес.% сополимера альфа-олефинов, который содержит по меньшей мере 60 вес.% пропилена, причем второй из альфа-олефинов выбран из группы, состоящей из этилена, бутилена-1, метилпентена-1, гексена-1, октена-1 и их смесей, другой внешний слой, являющийся пятым по счету, содержит по меньшей мере 30% первого сополимера этилена с по меньшей мере одним C<sub>4</sub> - C<sub>8</sub>-альфа-олефином, причем указанный первый сополимер имеет плотность 0,900 - 0,915 г/см<sup>3</sup> и индекс расплава менее 1,0 град/мин, и по меньшей мере 10% второго сополимера этилена с 4 - 18% винилового эфира или алкилакрилата и возможно, до 30% третьего сополимера этилена и по меньшей мере одного C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>-альфа-олефина, имеющего плотность менее 0,900 г/см<sup>3</sup> и температуру плавления менее 85 °С, а упомянутые промежуточные, второй и четвертый, слои каждый содержит по меньшей мере 10% первого сополимера этилена и по меньшей мере одного C<sub>4</sub> - C<sub>8</sub>-альфа-олефина, причем указанный сополимер имеет плотность 0,900 - 0,915 г/см<sup>3</sup> и индекс расплава менее 1,0 град/мин, по меньшей мере 10% второго сополимера этилена с 4 - 18% винилового эфира или алкилакрилата и по меньшей мере 10% модифицированного ангидридом третьего сополимера этилена с по меньшей мере одним альфа-олефином, виниловым эфиром или акрилатом и, возможно, до 30%

четвертого сополимера этилена и по меньшей мере одного C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>-альфа-олефина, имеющего плотность менее 0,900 г/см<sup>3</sup> и температуру плавления менее 85 °С, причем указанный центральный, третий по счету, слой составляет не более 13% от общей толщины первичного рукава, указанный второй слой составляет 25 - 70% от общей толщины первичного рукава и указанный четвертый слой составляет 1 - 35% от общей толщины первичного рукава, при этом экструдированный первичный рукав охлаждают и сплющивают, затем нагревают до температуры ориентации (вытягивания) и вытягивают одновременно в двух направлениях с образованием увеличенного в объеме, биаксиально вытянутого вторичного рукава со сплошным центральным слоем толщиной менее 0,13 мил (3,3 мкм), после чего вытянутую пленку быстро охлаждают с получением термоусадочной пленки.

46. Способ по п.45, отличающийся тем, что указанную термоусадочную пленку подвергают облучению после стадии охлаждения указанной вытянутой пленки.

47. Способ по п.45, отличающийся тем, что дополнительно предусматривает тепловую сварку части указанного первого слоя самого к себе или к наиболее удаленному от центра слою указанной пленки с получением сварного шва, где указанная пленка имеет среднее время деформации сварного шва до разрыва свыше 60 мин при 165F (74°C).

48. Многослойная упаковочная пленка, имеющая термосвариваемый слой, содержащий по меньшей мере 90% статического сополимера пропилена и этилена, имеющего температуру плавления менее 140 °С, центральный слой, содержащий по меньшей мере 80% сополимера EVON с содержанием этилена по меньшей мере 38 мол. %, внешний защитный слой, а также первый и второй клеевые слои, причем по меньшей мере один из указанных слоев имеет поперечную сшивку, а указанный центральный слой расположен между указанными первым и вторым клеевыми слоями, при этом первый клеевой слой приклеен к первой поверхности центрального слоя и расположен между указанным термосвариваемым слоем и центральным слоем, а второй клеевой слой приклеен к противоположной, второй, стороне центрального слоя и расположен между внешним защитным слоем и центральным слоем, отличающаяся тем, что центральный слой имеет толщину от приблизительно 0,05 - 0,13 мил (1,27 - 3,3 мкм), и, возможно, содержит до 20 вес.% сополимера нейлон 6/66, при этом указанные клеевые слои содержат по меньшей мере 10% первого сополимера этилена с 5 - 20% по меньшей мере одного C<sub>4</sub> - C<sub>8</sub>-альфа-олефина, указанный первый сополимер имеет плотность от 0,900 до менее 0,915 г/см<sup>3</sup> и индекс расплава менее 1,0 град/мин, и по меньшей мере 10% второго сополимера этилена с 4 - 18% винилового эфира или алкилакрилата, и по меньшей мере 10% ангидридмодифицированного третьего сополимера этилена с по меньшей мере одним альфа-олефином, виниловым эфиром или алкилакрилатом, и от 10 до 30% четвертого сополимера этилена и от 5 до 25% по меньшей мере одного C<sub>3</sub> -

С 8-альфа-олефина, имеющего плотность менее 0,900 г/см<sup>3</sup> и температуру плавления менее 85°C, причем указанный внешний защитный слой содержит по меньшей мере 30% первого сополимера этилена с 5 - 20% по меньшей мере одного С<sub>4</sub> - С<sub>8</sub>-альфа-олефина и этот первый сополимер имеет плотность 0,900 - 0,915 г/см<sup>3</sup> и индекс расплава менее

1,0 град/мин, а также по меньшей мере 10% второго сополимера этилена с 4 - 18% винилового эфира или алкилакрилата и 10 - 30% третьего сополимера этилена и по меньшей мере одного С<sub>3</sub> - С<sub>8</sub>-альфа-олефина, имеющего плотность менее 0,900 г/см<sup>3</sup> и температуру плавления менее 85°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

RU 2 1 3 8 3 9 9 C 1

RU 2 1 3 8 3 9 9 C 1

ТАБЛИЦА 1

## Состав слоёв

№	1-ый слой! Пр. 1 (внутренний)	2-ой слой	3-ий слой ! ! (Центральн.)	4-ый слой	5-ый слой ! (внешний)
1.	100% $C_3C_2$	42,5% ПЭОНП 17,5% ЭВА 40% клея*	10% ЭВОН 10% нейлона	Аналогично 2 слою	70,6% ПЭОНП 25% ЭВА 4,4% технол. добавки
2.	90% $C_3C_2$ 10% клея*	Как в Пр. 1	90% ЭВОН 10% нейлона	Аналогично 2 слою	70,6% ПЭОНП 25% ЭВА 4,4 технол. добавки
3.	80% $C_3C_2$ 20% клея*	Как в Пр. 1	90% ЭВОН 10% нейлона	Аналогично 2 слою	70,6% ПЭОНП 25% ЭВА 4,4 технол. добавки
4.	Как в Пр. 1	Как в Пр. 1	Как в Пр. 1	Как в Пр. 1	Как в Пр. 1
5.	Как в Пр. 3	Как в Пр. 3	Как в Пр. 3	Как в Пр. 3	Как в Пр. 3

\* Клей представляет собой клей на основе модифицированного каучуком, модифицированного ангидридом ЛПЭНП (Рлехар РХ380).

RU 2138399 C1

RU 2138399 C1

ТАБЛИЦА 2

№	Ср.	Площадь	Удлинение	Предел	Усадка	Усадка	Усилие	Усадк	Усилие	Усадк
Прим.	Калибр	ширина	при раз-	прочности	при 90	при 74	при 90 С	при КТ	при 74 С	при КТ
	мил	(мм)	рыве %	$\times 10^3$ фт./и	%	%	г/мил	г/мил	г/мил	г/мил
	(мм)		при КТ	НВ/кв. д. при НВ/ПпН	НВ/ПпН	НВ/ПпН	(кг/см)	(кг/см)	(кг/см)	(кг/см)
			ПпН	РТ (МПа)			НВ/ПпН	НВ/ПпН	НВ/ПпН	НВ/ПпН
				НВ/ПпН						
1.	2,53 (64,3)	314	НО	НО	17/35	8/20	84/163 (33/64)	57/149 (22/59)	36/168 (14/66)	22/159 (9/63)
2.	2,77 (70,4)	298	НО	НО	20/35	10/23	114/173 (45,68)	77/155 (30/68)	81/158 (32/62)	59/154 (23/61)
3.	2,69 (68,3)	298	НО	НО	21/36	9/24	113/170 (45/67)	59/88 (23/35)	88/173 (35/68)	72/165 (28/65)
4.	2,31 (58,7)	НО	105/215	7,0/7,0 (48/48)	14/31	5/18	51/168 (20/66)	35/149 (14/59)	43/155 (17/61)	37/144 (15/57)
5.	2,66 (67,6)	НО	144/217	8,5/7,0 (60/48)	19/34	9/21	121/157 (48/62)	83/149 (33/59)	85/166 (33/65)	68/157 (27/62)
6.	2,48 (63,0)	337	126/85	6,5/6,5 (45/46)	30/42	12/19	77/115 (30/45)	60/92 (24/36)	68/108 (27/43)	54/78 (21/31)

НО = не определено

КТ = комнатная температура (-20-23 °С)

ТАБЛИЦА 3

№	18 Секунд	Сопр.	Динам.	Прокальва-	О <sub>2</sub> Спр†	Мутность	Блеск при
Прим.1	модуль	раздиру	прокальва-	ние в	при КТ 0%	%	угле
1	НВ/ПпН мПа	НВ/ПпН	ние	горячей во-	де 95 С	!	45
1		г/мкм	см кг/мкм	!	!	!	!
1		!	!	/сек	!	!	!

1.	НО	НО	НО	НО	11 (64)	7,3	71
2.	НО	НО	НО	НО	НО	19,1	44
3.	НО	НО	НО	НО	НО	22,3	45
4.	323/293	1,3/1,1	0,04	79,2/22**	12 (71)	9,2	68
5.	293/268	1,0/1,4	0,04	66,3/14	14 (69)	19,3	45
6.	352/375	0,55/0,55	0,03	69,6/29	13 (61)	18,4	53

НО = не определено

КТ = комн. температура (~20-23°)

ОВ = относительная влажность

† = скорость пропускания кислорода (О<sub>2</sub>Спр) в см<sup>3</sup>/м за 24 часа при 1 атм для испытуемой плёнке

\* = Для О<sub>2</sub>Спр толщина плёнки ниже скорости в мкм ( ).

\*\* = Среднее значение для 5 опытов; шестое значение также получено при свыше 120 сек для плёнки 89 мкм

ТАБЛИЦА 4

№	Поверхн.	Интервал	Деформ.	Прочность сварно-	Прочность сварного
При-	энергия	импульсной	сварного шва до	го шва	шва
ме-	(дин/см)	сварки	повреждения	Импульсивная свар+	Прутковатая сварка
ра		мин/макс.	при 165°C (74°C)	ка при 160°F (71°C)	при КТ/160/170/180/
		(вольт)	ср./мин/макс.	при 40В/43В/46В/	190°F
			(минут)	49В (г/см)	(КТ/71/77/82/88°C)
					(г/см)

1.	31	НО	НО	НО	НО
2.	НО	НО	НО	НО	НО
3.	32	НО	НО	НО	НО
4.	34	44/46	115/<1/180	679/731/738/708	1939/958/НО/НО/677
5.	35	35/46	137/26/180	627/606/618/633	1630/1010/НО/НО/688
6.	36	32/50	1/<1/4	604/506/590/564	НО/792/677/717/651*

КТ = комнатная температура °

ОВ = относ. влажность (~20-23°C)

\* = фабричный шов; способ сварки не известен

ТАБЛИЦА 5

№	Ср.	Предел прочности	О <sub>2</sub> Спр	мутность	Блеск	усадка при 90°С	усадка при 74°С	усадка при 90°С	усадка при 74°С	Поверх. энергия	Интервал
Прим.	калибр	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при
1	мил	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при
2	(мкм)	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при
3	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при
4	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при
5	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при
6	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при	и ти при
7	2,82 (71,6)	НО	7,3 (71)	2,4	8,7	14/30	7/17	108/194 (43/76)	80/166 (31/65)	30	НО
8	3,06 (77,7)	НО	НО	4,2	82	НО	НО	НО	НО	30	50+/50+
9	3,24 (82,3)	9,7/8,9 (67/61)	8,2 (76)	5,7	78	18/31	8/17	107/195 (42/77)	72/178 (28/70)	37	50+/50+

НО = не определено

КТ = комн. темпер. (-20-23°С)

↑ = Скорость пропускания кислорода (О<sub>2</sub>Спр) в см<sup>3</sup>/м за 24 часа при 1 атм и при относительной влажности 0/100. Для О<sub>2</sub>Спр толщина плёнки ниже скорости в микронах ( ).

ТАБЛИЦА 6

Прочность шва				
№ Прим.!	фунт/дюйм			
	(кг/см)			
	при 160 °F	при 170 °F	при 180 °F	при 190 °F
7	НО	НО	НО	НО
8	6,80 (1,2)	5,40 (0,97)	4,68 (0,84)	5,25 (0,94)
9	5,16 (0,92)	4,57 (0,82)	4,07 (0,73)	3,52 (0,63)

RU 2138399 C1

RU 2138399 C1



ТАБЛИЦА 7

Состав слоёв

№ Пр.	1-ый слой ! (внутренний) !	2-ой слой !	3-ий слой ! (центральный)	4-ый слой !	5-ый слой ! (внешний) *** !	6-ой слой !	Облуч.	! Корон.
11	100% C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	37,5% ПЭОНП 17,5% ЭВА 30% Клея 15% Пластомера	100% ЭВОН	Как 2 слой	55,6% ПЭОНП 25% ЭВА 4,4% техн. доб. 15% Пластомера	----	4	Нет
12	"	"	"	"	"	----	4	Нет
13	** 100% C <sup>3</sup> - олефина	ЭВА	Клей	100% ЭВОН	Клей	ЭВА	Да	Нет
14	100% C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	37,5% ПЭОНП 17,5% ЭВА 30% Клея 15% Пластомера	100% ЭВОН	Как 2 слой	55,6% ПЭОНП 25% ЭВА 4,4% техн. доб. 15% Пластомера	----	4	Да
15	"	"	"	"	"	----	6	Да
16	"	"	"	"	"	----	8	Да

\*\* Плёнка сравнительного Примера, как полагают, подвергалась облучению, но не была обработана коронным разрядом.

\* Клей представляет собой клей на основе модифицированного каучуком, модифицированного ангидридом ЛПЭП (Р1ехар РХ380)

\*\*\* Наружний внешний слой Примеров 11-17, за исключением сравнительного Примера 13, который, как полагают, является шестислойной плёнкой, где наружным внешним слоем служит шестой слой.

**RU 213839 C1**

## ТАБЛИЦА 8

[illegible]

11	2,61 (66,3)	329	85/150	10,8/7,8 (74/54)	27/36	12/20	186/158 (73/62)	101/132 (40/52)	130/146 (51/57)	85/138 (33/54)
12	2,64 (67,1)	378	113/134	9,9/8,0 (68/55)	23/34	11/20	139/172 (55/68)	82/136 (32/54)	101/162 (40/64)	78/150 (31/59)
13	2,67 (67,8)	302	149/92	5,6/6,2 (39/43)	29/41	10/20	HO	HO	HO	HO
14	2,59 (65,8)	240	137/181	9,7/7,4 (67/51)	24/36	12/21	146/140 (58/55)	85/121 (33/48)	105/145 (41/57)	71/133 (28/52)
15	2,64 (67,1)	241	105/167	9,2/7,1 (63/49)	24/35	12/21	128/145 (50/57)	79/134 (31/53)	101/151 (40/59)	73/142 (29/56)
16	2,41 (61,2)	241	106/146	9,4/6,9 (65/48)	23/35	12/20	129/141 (51/56)	80/133 (31/52)	94/139 (37/55)	74/132 (29/52)

NO = не определено  
KT = комн. температур. ( $\sim 20-23^{\circ}\text{C}$ )

**RU ? 1 3 8 3 9 9 C1**

ТАБЛИЦА 9

Пр. 11. Секунды	Сопр.	Динам.	Прокальв.	O <sub>2</sub> Спр†	при КТ	Мутность	Блеск*.
модуль	раздиру	прокальв.	в горячей	0% ОВ	50% ОВ		при 45
НВ/ПпН	НВ/ПпН	см Кг/мкм	воде				
МПа	г/мкм	(см Кг/мкм)	95 С мкм/				
			сек				

11	278/250	0,71/1,8	НО	71/>120	НО	НО	11	64
12	248/242	0,94/1,2	НО	74/58††	НО	НО	6	73
13	351/371	0,55/0,91	0,03	67/20	9 (64)	НО	15	60
14	392/384	1,2/1,8	0,03	71/>120	НО	13 (58)	11	69
15	391/373	1,4/1,2	0,03	74/>120	НО	12 (64)	11	69
16	389/392	1,9/1,8	0,03	61/>120	НО	8 (69)	10	71

НО = не определено

КТ = комн. температура (~20-23 °С)

ОВ = относительная влажность

† - Скорость проникания кислорода (O<sub>2</sub>Спр) в см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> за 24 часа при 1 атмосфере для изучаемой плёнки. Для O<sub>2</sub>Спр толщина плёнки ниже скорости в мкм ( ).

\* Величина для плёнки, покрытой порошком (Для Примера 13 после вытирания порошка величины составляют соответственно 11 и 65.

†† Среднее по трём значениям, три другие величины получены при свыше 120 сек для плёнки со средней толщиной 80 мкм.

ТАБЛИЦА 10

№ Пр.	Поверх.	Интервал	Интервал	Прочность шва
1	энергия	импульсной	импульсной	Импульсная сварка
1	(дин/см)	сварки	сварки при	Прутковая
1		мин/макс.	задержке 1	сварка
1		(вольт)	сек макс.	KT/160 F/190 F
1				(г/см)
1			(вольт)	

11

31

НО

НО

2145/1090/854

НО

12

30

НО

НО

2551/1190/929

НО

13

30

35/50

39

1420/869/572\*

НО

14

37

40/>50

38

НО

584/645/758/754

15

37

42/>50

40

НО

677/803/842/851

16

36

42/>50

43

НО

570/686/788/785

НО = не определено (~20-23 °C)

КТ = комн. температур.

\* - Сварной шов представляет собой заводской шов, способ сварки не определен

ТАБЛИЦА 11  
Состав слоев

№ Пр.	1-ый слой (внутренний)	2-ой слой	3-ий слой (Центральн.)	4-ый слой	5-ый слой (внешний)
17	100% $C_3C_2C_4$	37,5% ПЭОНП 17,5% ЭВА 30% клея* 15%Пластомера	90% ЭВОН 10% нейлона	Аналогично 2 слою	55,6% ПЭОНП 25% ЭВА 4,4% техн. доб. 15%Пластомера
18	100% $C_3C_4$	Как в Пр. 17	Как в Пр. 17	Как в Пр. 17	Как в Пр. 17
19	70% $C_3C_4$ 30% клея**	Как в Пр. 17	Как в Пр. 17	Как в Пр. 17	Как в Пр. 17
20	100% $C_3C_2$	60% ЭВА А 40% Клея*	100% ЭВОН	Аналогично 2 слою	70,6% ПЭОНП 25% ЭВА 4,4% техн. доб.
21	Как в Пр.20	55% ЭВА А 15% ЭВА В 30% Клея*	Как в Пр. 20	Как в Пр. 20	Как в Пр. 20
22	Как в Пр.14	Как в Пр. 14	Как в Пр. 14	Как в Пр. 14	Как в Пр.14
23	100 % ПП	Как в Пр. 14	Как в Пр. 14	Как в Пр. 14	Как в Пр. 14

\* Клей представляет собой клей на основе модифицированного каучуком, модифицированного ангидридом ЛПЭНП (Ріехаг РХ380).

\*\* Клей представляет собой клей на основе модифицированного ангидридом ЛПЭНП (Ріехаг РХ360).

RU 2138399 C1

RU 2138399 C1

ТАБЛИЦА 12

№	Ср.	Плоская	Удлинен.	Предел	Усадка	Усадка	Усилие	Усадк	Усилие	Усадк
Прим.	калибр	ширина	при разр.	прочности	при 90 С	при 74 С	при 90 С	при 74 С	при 90 С	при 74 С
1	мил	(мм)	1x10 <sup>3</sup> фт/	1	1	1	1	1	1	1
1	(мм)	1	при КТ	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	НВ/ПпН	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

38

17	2,58 (65,5)	НО	202/192	8,7/7,3 (60/50)	26/39	13/24	110/156 (43/61)	77/134 (30/53)	85/157 (33/62)	67/139 (26/55)
18	2,95 (74,9)	НО	139/165	7,7/6,9 (53/48)	33/40	16/24	133/138 (52/54)	86/118 (34/46)	102/150 (40/59)	83/137 (33/54)
19	2,68 (68,1)	НО	208/213	9,1/7,2 (62/49)	26/36	12/22	121/148 (47/58)	84/136 (33/54)	89/138 (35/54)	73/129 (29/51)
20	2,39 (60,7)	400	127/134	7,4/8,0 (51/55)	21/35	9/18	103/181 (41/71)	73/131 (29/52)	76/158 (30/62)	67/133 (26/52)
21	2,15 (54,6)	406	117/134	7,5/7,9 (52/55)	19/34	9/18	100/179 (39/70)	66/128 (26/50)	78/155 (31/61)	70/136 (28/54)

НО = не определено  
КТ = комн. температ.

ТАБЛИЦА 13

№	18	Секунд.	!	Сопр.	!	Динам.	!	Прокальв.	!	Мутность	!	Блеск при
Прим.	!	модель	!	раздиру	!	прокальв.	!	в горячей	!	%	!	угле 45°
!	НВ/Ппн	!	НВ/Ппн	!	см кг/мм	!	воде	!	!	!	!	!
!	МПа	!	г/мм	!	!	!	95°С	!	!	!	!	!
!	!	!	!	!	!	!	мм/сек	!	!	!	!	!
17	310/504		1,1/1,4		0,04		64,5/24		6,4			64
18	311/314		1,4/1,3		0,06		75,2/38*		10,8			69
19	316/309		0,91/0,94		0,04		77,0/25		19,2			49
20	330/345		1,1/1,2		НО		64,3/28**		3,4			81
21	322/339		0,90/0,93		НО		61,0/20		5,4			81

НО = не определено

\* - средняя величина для 4-х образцов. Два других образца испытаны при свыше 120 сек для плёнки со средней толщиной 86; Г мм.

\*\* - среднее значение для 5-ти образцов. Ещё один образец испытан при свыше 120 сек для плёнки со средней толщиной 66,3 мм

ТАБЛИЦА 14

№	Поверх.	Интервал	Прочность сварного шва
Прим. 1	энергия	импульсивной	прутковая сварка
	(дин/см)	сварки	Импульсная сварка
		мин/макс	при 160 F (71 C), при 358/
		(вольт)	(88 C)
			(г/см)
17	36	43/47	1470/946/683
18	36	43/50	2050/983/629
19	36	42/49	НО
20	НО	НО	1240/883/760
21	НО	НО	1590/770/713
			290/252/270/357
			309/256/266/304

НО = не определено (~20-23 C)

КТ = комн. температур.

\* - Заводской шов и способ сварки не известен.